E 1446

7

97

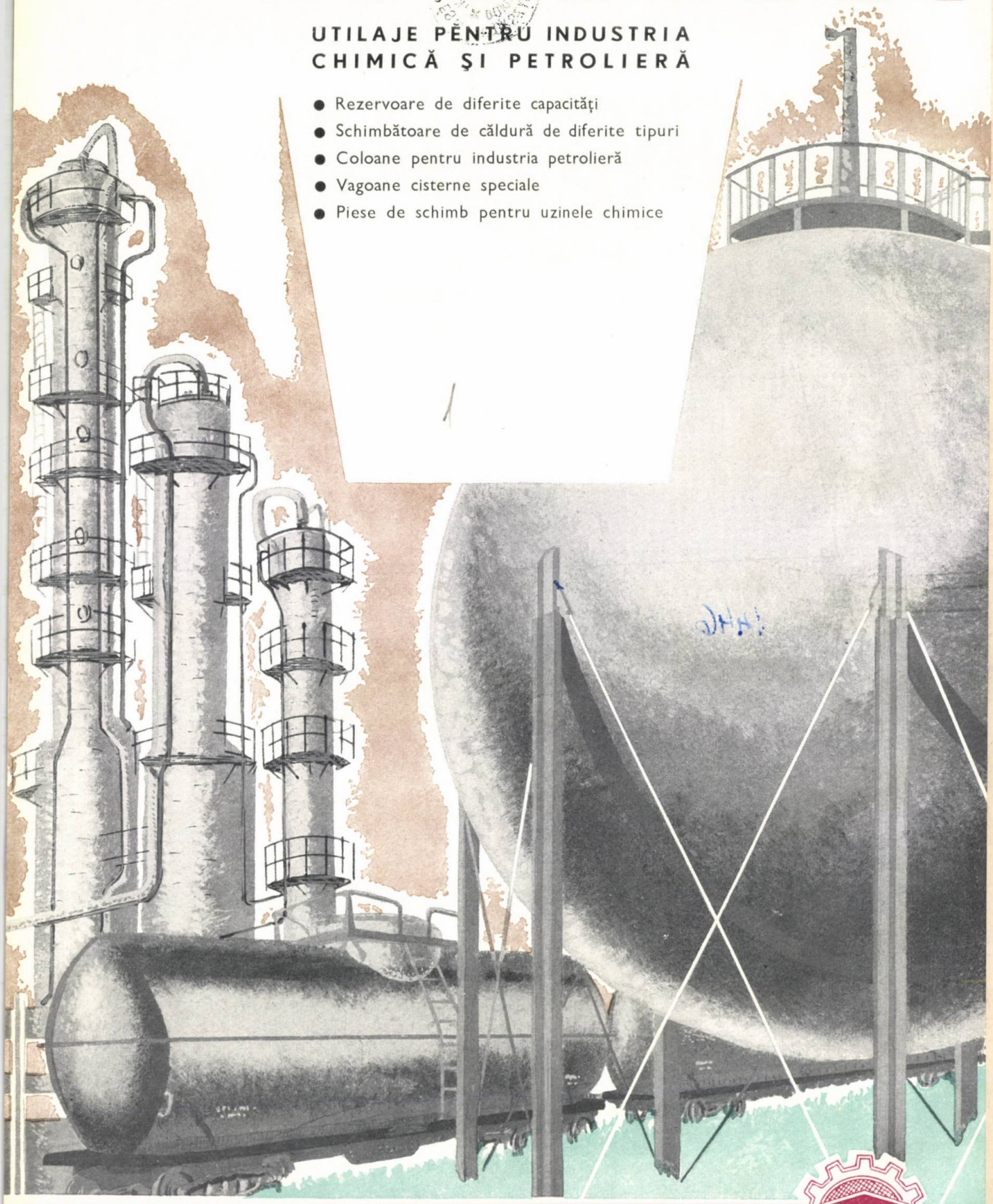
REVISTA DE CHIMIE

București, iulie 1962, vol. 13, p. 385—448

uzinele 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 ● BUCUREŞTI ● TEL. 21.60.30

123A

OROSZ-AGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

* * * 385—388 Realizări și perspective ale industriei chimice de bază din U.R.S.S.

A. TRIANDAF, V. MAVROMATI și FL. OLARU 389—395 Metode moderne de prăjire a concentratelor cuproase (H

C. FIROIU, I. RĂDUCANU și GH. HAGYMAȘ 395—400 Obținerea electrolitică a fluorului elementar

I. CURIEVICI și D. PERETZ 401—404 Cercetări asupra răcirii în strat fluidizat a azotatului de amoniu granulat

N. UNGUREANU, T. SIMIONESCU, GR. VĂLULESCU, D. SUCIU, N. BARBU, A. ZAHIU, R. BUHESCU și M. BUȘNIȚĂ 405—411 Aspecte ale obținerii policarbonaților prin policondensare interfacială

H. SANIELEVICI, A. SPILIADIS, E. BĂDIC, C. CĂLIN și S. ROSENBERG 411—420 Coloranți pentru fibre sintetice. Nota I. Coloranți azoici de dispersie cu grupe sulfon-amidice

C. ALBU și V. BĂRBULESCU 421—424 Contribuții la cunoașterea caracterului aromatic al unor eterocicli

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

R. Z. TUDOSE 425—426 O nouă metodă de intensificare a procesului de absorbție

* * * 426—429 Progrese recente în chima penicilinei

LABORATOR

I. MERCEA și L. TINIȘ 430—431 Utilizarea catalizatorului Ni-Raney la purificarea hidrogenului de oxigen

V. NICOLAESCU, L. BINIG, V. LUNGUREAN și F. UDRESCU 431—432 Dozarea polarografică a germaniului

SCURTE COMUNICĂRI

I. SOLOMON-IONESCU, ST. ENACHE și V. GAMENTZY 433 Cercetări cu privire la stabilirea metodei de dozare pentru produsul Myo-Relaxin

I. SOLOMON-IONESCU, ST. ENACHE și B. WERMESCHER 433 Contribuții la studiul dozării chininei din soluția injectabilă de chinin-uretan

PROTECȚIA MUNCII

N. DUMITRESCU 434—436 Realizări și probleme de perspectivă ale laboratorului de chimie din cadrul Institutului de cercetări științifice pentru protecția muncii al C.C.S.

E. CASIAN 436—437 Instalație pentru protecție individuală prin măști cu aducție de aer

CRONICĂ

438—440

RECENZII

440—443

DOCUMENTARE

443—447

INFORMAȚII ECONOMICE

447

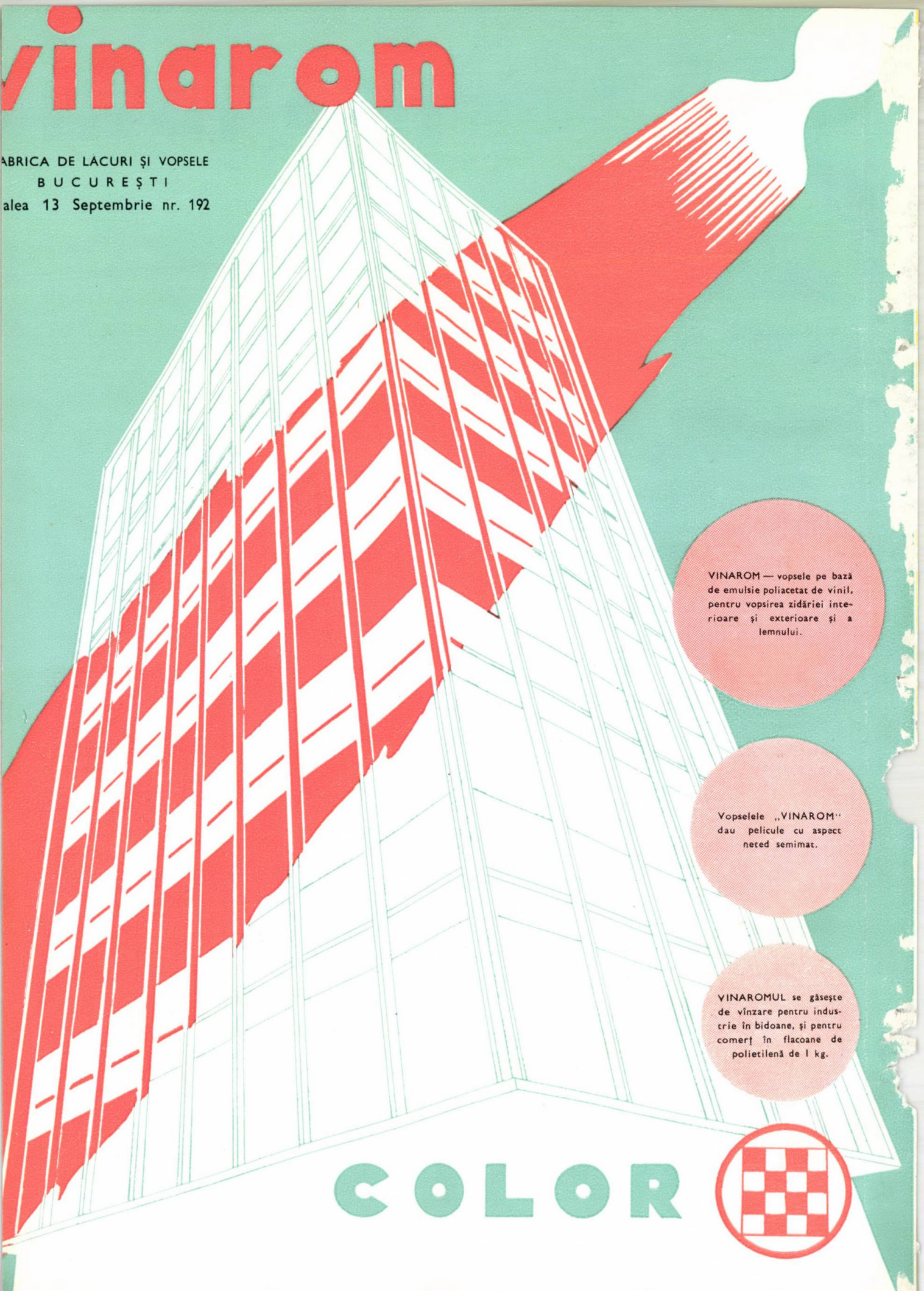
COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C.D.Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I.V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R., Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect de la instalația de filare de la Uzina de fire și fibre sintetice Săvinești.

vinarom

ABRICA DE LACURI ŞI VOPSELE
BUCUREŞTI
alea 13 Septembrie nr. 192



VINAROM — vopsele pe bază de emulsie poliacetat de vinil, pentru vopsirea zidăriei interioare şi exterioare şi a lemnului.

Vopselele „VINAROM" dau pelicule cu aspect neted semimat.

VINAROMUL se găseşte de vînzare pentru industrie în bidoane, şi pentru comerţ în flacoane de polietilenă de 1 kg.

COLOR

СОДЕРЖАНИЕ

* * * Достижения и перспективы основной химической промышленности СССР 385

А. Триандаф, В. Мавромати и Ф. Олару, Современные методы обжига медных концентратов (II) 389

К. Фирою, И. Радукану и Г. Хагимаш, Электролитический способ получения элементарного фтора 395

И. Куриевич и Д. Перец, Изучение охлаждения гранулированного нитрата аммония в кипящем слое 401

Н. Унгуряну, Т. Симионеску, Г. Вэлулеску, Д. Сучу, Н. Барбу, А. Захиу, Р. Булеску и М. Бушница, Аспекты получения поликарбонатов межфазной поликонденсацией 405

Х. Саниелевич, А. Спилиадис, Е. Бэдик, К. Калин и С. Розенберг, Красители для синтетических волокон. Заметка I. Дисперсионные азокрасители с сульфонамидными группами 411

К. Албу, В. Бэрбулеску, К изучению ароматического характера некоторых гетероциклических соединений 421

ДЛЯ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Р. З. Тудосе, Новый метод интенсификации абсорбционного процесса 425

ЛАБОРАТОРИЯ

И. Мерча и Л. Тиниш, Использование катализатора Ni-Реней для очистки водорода от кислорода 430

В. Николаеску, Л. Биниг, В. Лунгурян и Ф. Удреску, Полярографическое определение германия 431

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. Соломон-Ионеску, Ш. Енаке и В. Гаменци, Исследования в связи с разработкой метода определения для препарата Мио-Релаксин 433

И. Соломон-Ионеску, Ш. Енаке и Б. Вермешер, К вопросу определения хинина в инъецируемом хинино-метановом растворе 433

ОХРАНА ТРУДА

Н. Думитреску, Успехи и перспективные вопросы химической лаборатории Научно-исследовательского института охраны труда при Центральном Профсоюзном Совете 434

ХРОНИКА 438

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 440

ДОКУМЕНТАЦИЯ 443

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 447

К. Фирою, И. Радукану и Г. Хагимаш: **Электролитический способ получения элементарного фтора.**

Целью настоящей работы явилось определение оптимальных условий получения элементарного фтора электролитическим путем. Установлены следующие условия: температура электролита 250°С; сила тока 11—13 а; приблизительная анодная плотность тока 16—20 а/дм²; напряжение на зажимах 14—16 в. В этих условиях достигается наибольший выход тока (85—86%) и наиболее высокая чистота фтора (90%) в электролизном газе.

Rev. Chim. **13**, 7, 1962, стр. 395
Д.К. 546.16

И. Мерча и Л. Тиниш: **Использование катализатора Ni-Реней для очистки водорода от кислорода.**

Предлагается использование катализатора Ni-Реней для каталитического сжигания кислорода в электролитическом водороде. Отмечается возможность удаления кислорода до содержания п.п.м. для исходных концентраций до 16,6% и продолжительной работы катализатора.

В случае истощения катализатор легко и быстро регенерируется, причем его активность остается такой же как и начальная.

Rev. Chim. **13**, 7, 1962, стр. 430
Д.К. 661.931:661.965

И. Куриевич и Д. Перец: **Изучение охлаждения гранулированного нитрата аммония в кипящем слое.**

Исследование, проведенное на лабораторной установке непрерывного действия, показало, что материал с исходной температурой 60—80°С может охлаждаться воздухом, температура которого у входа колеблется в пределах от 15—25°С до 30—40°С. Скорость флюидизации изменяется в пределах 0,5—0,8 м/сек. Соотношение воздух-материал при заданной температуре материала у выхода можно определить графическим методом.

Результаты лабораторных исследований соответствуют с результатами других авторов, полученными на полупромышленной установке.

Rev. Chim. **13**, 7, 1962, стр. 401
Д.К. 661.525:546.391.75

В. Николаеску, Л. Бинг, В. Лунгурян и Ф. Удреску: **Полярографическое определение германия.**

Описывается полярографический метод определения германия в солянокислых дистиллятах с содержанием германия в пределах 0,02—10 г/л, полученных из германиевых концентратов. Метод основан на предварительном выделении Ge экстрагированием из солянокислых растворов и повторном его экстрагировании с помощью дистиллированной воды. Полярографирование Ge производится в 2*M* растворе Na_2CO_3 и 0,5 *M* комплексоне III в присутствии 0,05% желатинового раствора. Полярографирование начинается от — 1,2 в.

Rev. Chim. **13**, 7, 1962, стр. 431
Д.К. 546.289:669.783:545.33

INHALTSVERZEICHNIS

* * * Errungenschaften und Perspektiven der Grundchemieindustrie in der UdSSR 385

A. Triandaf, V. Mavromati und Fl. Olaru, Moderne Röstverfahren der Kupferkonzentrate (II) 389

C. Firoiu, I. Răducanu und Gh. Hagymaş, Die elektrolytische Gewinnung des elementaren Fluors 395

I. Curievici und D. Peretz, Untersuchungen über die Kühlung des gekörnten Ammonsalpeters im Wirbelschichtverfahren 401

N. Ungureanu, T. Simionescu, Gr. Vălulescu, D. Suciu, M. Barbu, A. Zahiu, R. Buhescu und M. Buşniţă, Aspekte der Gewinnung der Polykarbonate durch Polykondensation 405

H. Sanielevici, A. Spiliadis, E. Bădic, C. Călin und S. Rosenberg, Farbstoffe für Kunstfasern. I. Notiz. Dispergierungs-Azofarbstoffe mit Sulphonamidgruppen 411

C. Albu und V. Bărbulescu, Beiträge zur Bestimmung des aromatischen Charakters einiger Heterozyklen 421

BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

R. Z. Tudose, Ein neues Verfahren zur Beschleunigung des Absorptionsprozesses 425

LABORATORIUM

I. Mercea und L. Tiniş, Die Verwendung des Ni-Raney-Katalysators zur Entfernung des Sauerstoffes aus Wasserstoff 430

V. Nicolaescu, L. Binig, V. Lungurean und F. Udrescu, Die polarographische Bestimmung des Germaniums 431

KURZBERICHTE

I. Solomon-Ionescu, St. Enache und V. Gamentzy, Untersuchungen hinsichtlich der Festlegung des Bestimmungsverfahrens des Myo-Relaxin-Präparats 433

I. Solomon-Ionescu, St. Enache und B. Wermescher: Beiträge zum Studium der Bestimmung des Chinins in der Einspritzlösung Chinin-Vrethan 433

ARBEITSSCHUTZ

N. Dumitrescu, Errungenschaften und Perspektivprobleme des chemischen Laboratoriums im Wissenschaftlichen Forschungsinstitut des Zentralrates der Gewerkschaften 434

CHRONIK 438

BUCHBESPRECHUNGEN 440

DOKUMENTATION 443

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 447

C. Firoiu, I. Răducanu und Gh. Hagymaş: **Die elektrolytische Gewinnung des elementaren Fluors.**

In diesem Aufsatz wurde die Bestimmung der optimalen Bedingungen zur Gewinnung des elementaren Fluors auf elektrolytischem Wege verfolgt. Diese Bedingungen sind folgende: Temperatur des Elektrolyts 250°C; Stromstärke 11—13 A: anodische Stromdichte ungefähr 16—20 A/dm²; Eingangspannung 14—16 V. Unter diesen Bedingungen sind die Stromausbeute und die Reinheit des anfallenden Fluors optimal und zwar Stromausbeute 85—86% und 90% Fluor im Elektrolysegas.

Rev. Chim. 13, 7, S. 395
D.K. 546.16

I. Curievici und D. Peretz: **Untersuchungen über die Kühlung des gekörnten Ammonsalpeters im Wirbelschichtverfahren.**

Die in einer kontinuierlich arbeitenden Laboranlage vorgenommenen Untersuchungen zeigen, dass der Stoff, mit einer Anfangstemperatur von 60—80°C mit Luft mit einer Eintrittstemperatur von 15—20°C bis 30—40°C gekühlt werden kann. Die Geschwindigkeit der Fluidisierung kann zwischen 0,5—0,8 M/s schwanken. Das Verhältnis Stoff-Luft, bei einer gewünschten Temperatur des Stoffes, kann graphisch bestimmt werden.

Die Ergebnisse der Laboratoriumsuntersuchungen zeigen übereinstimmende Werte mit denen die von anderen Autoren auf einer halbindustriellen Anlage erzielt wurden.

Rev. Chim. 13, 7, S. 401
D.K. 661.525: 546. 391.75

I. Mercea und L. Tiniş: **Die Verwendung des Ni-Raney- Katalysators zur Entfernung des Sauerstoffes aus Wasserstoff.**

Die Verfasser schlagen die Verwendung des Ni-Raney-Katalysators zur katalytischen Verbrennung des Sauerstoffs im elektrolytischen Wasserstoff vor. Es wird festgestellt, dass die Beseitigung des Sauerstoffs bis auf p.p.m. für Anfangskonzentrationen bis 16,6% und andauernder Arbeit des Katalysators möglich ist.

Nach Verbrauch des Katalysators, kann er leicht und schnell regeneriert werden und arbeitet mit der gleichen Wirksamkeit wie vorher.

Rev. Chim. 13, 7, S. 430
D.K. 661.931.661.965

V. Nicolaescu, L. Binig, V. Lungurean und F. Udrescu: **Die polarographische Bestimmung des Germaniums.**

Es wird ein Verfahren zur polarographischen Bestimmung des Germaniums in Salzsäure—Destillaten mit einem Germaniumgehalt von 0,02—10 g/l beschrieben, die aus Germaniumkonzentraten gewonnen wurden. Das Verfahren beruht auf der vorangehenden Abscheidung des Ge durch Extraktion aus Salzsäurelösungen und dessen mehrfacher Extraktion mit destilliertem Wasser. Die Polarographierung des Ge erfolgt in einer Lösung von 2 *M* Na_2CO_3 und 0,5 *M* Komplexon III in Anwesenheit einer 0,05%-igen Gelatinelösung. Die Polarographie beginnt bei — 1,2 V.

Rev. Chim. 13, 7, S. 431
D.K. 546.289. 669.783: 545.33

SOMMAIRE

* * * Réalisations et perspectives de l'industrie chimique de base en U.R.S.S. 385

A. Triandaf, V. Mavromati et Fl. Olaru, Méthodes modernes de grillage des concentrés cuivreux (II) 389

C. Firoiu, I. Răducanu et Gh. Hagymaş, Obtention électrolytique du fluore élémentaire..... 395

I. Curievici et D. Peretz, Etudes sur le refroidissement en couche fluidisée du nitrate d'ammonium granulé 401

N. Ungureanu, T. Simionescu, Gr. Vălulescu, D. Suciu, N. Barbu, A. Zahiu, R. Bulescu et M. Buşniţă, Aspects de l'obtention des polycarbonates par polycondensation interfaciale 405

H. Sanielevici, A. Spiliadis, E. Bădic, C. Călin et S. Rosenberg Colorants pour fibres synthètiques. Note I. Colorants azoïques de dispersion aux groupes sulphonamydiques 411

C. Albu et V. Bărbulescu, Contributions à la connaissance du caractère aromatique de certains hétérocycles 421

RUBRIQUE DU JEUNE INGÉNIEUR

R. Z. Tudose, Nouvelle méthode d'intensification du processus d'absorption 425

LABORATOIRE

I. Mercea et L. Tiniş, Emploi du catalyseur Ni-Raney pour purifier l'hydrogène de l'oxygène 430

V. Nicolaescu, L. Binig, V. Lungurean et F. Udrescu, Dosage polarographique du germanium 431

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. Solomon-Ionescu, St. Enache et V. Pamentzy, Contributions à l'établissement de la méthode de dosage pour le produit Myo-Relaxin 433

I. Solomon-Ionescu, St. Enache et B. Wermescher : Contributions à l'étude du dosage de la quinine dans la solution injectable quinine-uréthane 433

PROTECTION DU TRAVAIL

N. Dumitrescu, Réalisations et problèmes de perspective des laboratoires de chimie de l'Institut de Recherches Scientifiques pour la Protection du travail du C.C.S. (Conseil Central des Syndicats) 434

CHRONIQUE 438

COMPTES-RENDUS 440

DOCUMENTATION 443

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 447

C. Firoiu, I. Răducanu et Gh. Hagymaş: **Obtention électrolytique du fluore élémentaire.**

Le but de ce travail est d'établir les meilleures conditions pour obtenir le fluore élémentaire par voie électrolytique. Ces conditions sont les suivantes: température de l'électrolyte: 250°; intensité du courant: 11—13 A; densité anodique de courant d'environ 16—20 A/dm²; tension aux bornes 14—16 V. Dans ces conditions, le rendement du courant et la pureté du fluore atteignent des valeurs maximums, à savoir 85—86% rendement et 90% fluore dans le gaz d'électrolyse.

Rev. Chim. **13**. 7, p. 395
C.D. 546.16

I. Curievici et D. Peretz: **Études sur le refroidissement en couche fluidisée du nitrate d'ammonium granulé.**

Ces études, effectuées dans une installation continue de laboratoire, montrent que le matérial ayant une température initiale de 60—80°C peut être refroidi avec de l'air dont la température d'entrée est de 15—25°C jusqu'à 30—40°C. La vitesse de fluidisation peut varier entre 0,5 et 0,8 m/s. Le rapport air/matérial peut être déterminé d'un graphique pour une température de sortie désirée du matérial. Les résultats des études de laboratoire concordent avec ceux obtenus par d'autres auteurs sur une installation demi-industrielle.

Rev. Chim. **13**. 7, p. 401
C.D. 661.525: 546.391.75

I. Mercea et L. Tiniş: **Emploi du catalyseur Ni-Raney pour purifier l'hydrogène de l'oxygène.**

On propose d'employer le catalyseur Ni-Raney pour réaliser la combustion catalytique de l'oxygène dans l'hydrogène électrolytique. On constate qu'il est possible d'éliminer l'oxygène à p.p.m. pour des teneurs initiales jusqu'a 16,6% et un travail prolongé du catalyseur.

Le catalyseur est facilement régénérable en cas d'épuisement, ayant la même efficacité qu'auparavant.

Rev. Chim. **13**. 7, p. 430
C.D. 661.931: 661.965

V. Nicolaescu, L. Binig, V. Lungurean et F. Udrescu: **Dosage polarographique du germanium.**

On décrit une méthode de dosage polarographique du gérmanium des produits de distillation chlorhydriques à teneur en gérmanium entre 0,02 et 10 g/l, obtenus à partir des concentrés de gérmanium. La méthode comporte la séparation préalable du Ge par extraction des solutions chlorhydriques et réextraction répétée avec de l'eau distillée. La polarographie du Ge s'effectue dans une solution 2 *M* de Na_2CO_3 et 0,5 *M* compléxone III en présence d'une solution de gélatine 0,05%. On polarographie à partir de — 1,2 V.

Rev. Chim. **13**. 7, p. 431
C.D. 546.289: 659.783: 545.33

CONTENTS

* * * Achievements and prospects of the basic chemical industry in the U.S.S.R. 385

A. Triandaf, V. Mavromati and Fl. Olaru, Modern methods of roasting the copper concentrates (II) 389

C. Firoiu, I. Răducanu and Gh. Hagymaş, The electrolytical obtention of elementary fluorine 395

I. Curievici and D. Peretz, Some researches concerning the cooling in fluidized layer of the granulated ammonium nitrate 401

N. Ungureanu, T. Simionescu, Gr. Vălulescu, D. Suciu, N. Barbu, A. Zahiu, R. Bulescu and M. Buşniţă, Some aspects concerning the obtention of polycarbonates by interfacial polycondensation 405

H. Sanielevici, A. Spiliadis, E. Bădic, C. Călin and S. Rosenberg, Dyestuffs for synthetic fibers. Note I. Azoic dispersion dyestuffs with sulphonamidic groups 411

C. Albu and V. Bărbulescu, A contribution to the knowledge of the aromatic character of some heterocycles 421

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

R. Z. Tudose, A new method of intensifying the absorption process 425

LABORATORY

I. Mercea and L. Tiniş, The utilization of the Ni-Raney catalyst for the purification of hydrogen from oxygen 430

V. Nicolaescu, L. Binig, V. Lungurean and F. Udrescu, The polarographic determination of germanium 431

BRIEF REPORTS

I. Solomon-Ionescu, St. Enache and V. Gamentzy, Researches relating to the establishement of the determination method for the Myo-Relaxin product 433

I. Solomon-Ionescu, St. Enache and B. Wermescher, A contribution to the determination of quinine in the injectable quinine-urethane solution 433

LABOUR PROTECTION

N. Dumitrescu, Some achievements and prospects of the chemical laboratory belonging to the Scientific Research Institute of the Central Council of Trade Unions 434

CHRONICLE 438

REVIEWS 440

DOCUMENTATION 443

ECONOMIC NEWS 447

C. Firoiu, I. Răducanu and Gh. Hagymaş: **The electrolytic obtention of elementary fluorine.**

The aim of this work was to determine the optimum conditions for obtaining elementary fluorine by electrolytical way. These conditions are the following: the temperature of the electrolyte: 250°C; the current intensity: 11—13 A; the approximate anodic current density: 16—20 A/dm²; the density at clamps: 14—16 V. Under such conditions the current yield and the purity of fluorine are the highest, the yield being 85—86% and the fluorine content in the electrolysis gas being as high as 90%.

Rev. Chim. **13**, 7, p. 395
D.C. 546.16

I. Curievici and D. Peretz: **Some researches concerning the cooling in fluidized layer of the granulated ammonium nitrate.**

Researches carried out in a continuous laboratory plant show that a material with an initial temperature of 60—80°C may be cooled by means of air whose admission temperature was 15—25°C to 30—40°C. The fluidization speed may vary between 0,5—0,8 m/s. The air-material ratio at the derived outlet temperature may be determined grafically.

The results of laboratory researches agree with those obtained by other authors on a semi-industrial installation.

Rev. Chim. **13**, 7, p. 401
D.C. 661.525: 546.391.75

I. Mercea and L. Tiniş: **The utilization of the Ni-Raney catalyst for the purification of hydrogen from oxygen.**

The use of the Ni-Raney catalyst is suggested for the catalytic combustion of oxygen in the electrolytic hydrogen. The elimination of oxygen at p.p.m. for initial concentrations up to 16,6% and the lasting efficiency of the calalyst are found possible. In case of exhaustion the catalyst regenerate easily and readily, showing the same efficiency as previously.

Rev. Chim. **13**, 7, p. 430
D.C. 661.931: 661.965

V. Nicolaescu, L. Binig, V. Lungurean and F. Udrescu: **The polarographic determination of germanium.**

A method is described for the polarographic determination of germanium in chlorhydric distillates with a germanium content of 0,02—10 g/l, obtained from germanium concentrates. The method is based on the previous separation of Ge by extraction from chlorhydric solutions and its repeated reextraction with distilled water.

The polarographic analysis of Ge is made in a 2 *M* solution of Na_2CO_3 and 0,5 *M* complexon III, in the presence of a 0,05% gelatine solution.

The polarographic determination is carried out from — 1,2 V on.

Rev. Chim. **13**, 7, p. 431
D.C. 546.289: 669.783: 545.33

Academician profesor C. D. NENIȚESCU

(Cu ocazia aniversării a 60 de ani)

Prof. C. D. Nenițescu, eminent om de știință, cercetător pasionat, personalitate științifică marcantă a țării noastre, a adus prin întreaga sa activitate o contribuție importantă și consacrată la formarea școlii de chimie organică din Republica Populară Romînă, la progresul chimiei organice contemporane.

Născut în orașul București la 16 iulie 1902, el a absolvit liceul « Gheorghe Lazăr » din București și apoi a studiat la politehnica din Zürich și la cea din München. Se întoarce în țară în anul 1925 cu titlul de doctor inginer chimist. Lucrarea de doctorat din domeniul chimiei pirolului a întocmit-o sub îndrumarea prof. Hans Fischer, Laureat al Premiului Nobel. Cu prilejul acestei prime lucrări de cercetare științifică, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu a dovedit însușiri deosebite de cercetător în domeniul sintezei organice.

În anul 1926, este numit asistent, apoi, în anul 1928, conferențiar la Facultatea de științe, secția fizico-chimice, de la Universitatea din București. În anul 1935 este numit profesor de chimie organică la Institutul politehnic-București.

În anul 1940 tov. prof. C. D. Nenițescu a fost ales membru corespondent al Academiei Romîne, iar în anul 1948 a fost reales. În anul 1955, este ales membru titular al Academiei R.P.R. și președintele Secției de științe chimice a acestui înalt for de știință și cultură, funcție pe care o deține și astăzi.

În țara noastră, chimia organică are o tradiție de cercetare ceva mai veche decît alte domenii ale chimiei. Sînt cunoscute lucrările lui P. Poni și ale lui C. Istrati, activități de cercetare care datează încă din anul 1900. În continuare, după primul război mondial, cercetarea științifică în domeniul chimiei organice a avut un caracter mai mult preparativ; s-au elaborat, fără îndoială, și lucrări importante, dar care nu depășeau linia clasică a chimiei organice. Începînd din anii 1929—1933, o dată cu primele sale lucrări referitoare în principal la chimia hidrocarburilor, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu și colaboratorii săi aduc o contribuție importantă la progresul chimiei organice moderne în țara noastră.

Activitatea științifică a tov. acad. prof. C. D. Nenițescu are un caracter complex și multilateral.

În ciuda condițiilor potrivnice caracterizate prin lipsurile și greutățile întîmpinate în timpul guvernelor burgheze din perioada 1929—1945, avînd o bază materială extrem de redusă și cu un număr mic de cadre de cercetare, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu, în colaborare cu o serie de elevi entuziaști și cu o înaltă calificare, reușește totuși să elaboreze lucrări care au intrat de mult în patrimoniul științei mondiale.

Este suficient să menționăm lucrările care se referă la acțiunea catalitică a clorurii de aluminiu în seria hidrocarburilor saturate, domeniu necercetat pînă în anul 1930. Cu ocazia acestor cercetări tov. acad. prof. C. D. Nenițescu și colaboratorii săi au descoperit reacția de transfer al ionului de hidrură la tratarea unui compus halogenat în soluție de ciclohexan cu clorură de aluminiu, cît și reacția de transfer de hidrogen în catenele laterale ale unor compuși aromatici.

O altă serie de lucrări întreprinse de colectivul tov. acad. prof. C. D. Nenițescu se referă la acțiunea clorurii de aluminiu asupra reacției dintre ciclohexan și unele cloruri acide, cînd se obțin cetone ciclice. Cu această ocazie s-a arătat că alături de reacția de condensare se produce și o îngustare de ciclu, în reacția dintre

ciclohexan și clorura de acetil se obține 2-metilacetilciclopentan. În aceste lucrări s-a arătat că dacă se lucrează cu clorură de aluminiu umectată sau otrăvită se formează și cetone nesaturate (de exemplu, 2-metilacetilciclopentenă).

Reacția dintre hidrocarburile olefinice și clorurile acide în prezența unei hidrocarburi saturate duce la cetone saturate sau nesaturate, după gradul de activitate a clorurii de aluminiu.

Deosebit de valoroase și cu consecințe practice importante au fost lucrările referitoare la izomerizarea cicloalcanilor și alcanilor în prezența clorurii de aluminiu. Studiul echilibrului ciclohexan $\rightleftarrows$ metilciclopentan a arătat că, indiferent de la care din aceste componente se pornește, se ajunge la același amestec de echilibru, conținînd 75% ciclohexan și 25% metilciclopentan (la aproximativ 80°C). După cum se știe, aceste cercetări au constituit mai tîrziu baza teoretică a proceselor industriale de izomerizare a hidrocarburilor în prezența clorurii de aluminiu.

Prioritatea savantului romîn C. D. Nenițescu în această direcție este unanim recunoscută.

După 23 August 1944, o dată cu instaurarea regimului democrat-popular, cercetarea științifică ia o dezvoltare necunoscută în trecut. Dezvoltarea cercetărilor în domeniul chimiei și pregătirea construcțiilor unor mari unități industriale de chimizare a materiilor prime indigene constituie una dintre preocupările partidului și guvernului nostru.

Prin planurile de stat cu privire la dezvoltarea economiei naționale, cît și prin directivele Congreselor al II-lea și al III-lea ale Partidului Muncitoresc Romîn, se trasează sarcini mărețe cercetătorilor și tehnicienilor din institutele de cercetări și din industria chimică. Încă din anii cînd construcția combinatelor chimice de astăzi era în fază de proiect, de perspectivă îndepărtată, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu s-a situat în primele rînduri ale oamenilor de știință constructori care au înțeles să sprijine cu tot elanul realizarea sarcinilor trasate de partid și de guvern.

Astfel, în anul 1948, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu organizează primul institut de cercetări chimice din țara noastră, ICECHIM de astăzi, iar în anul 1949 organizează primele colective de cercetare în cadrul Academiei R.P.R.

În toată această perioadă, din 1948 și pînă astăzi, a continuat să sprijine și să aducă un aport real la rezolvarea unei serii de probleme și de procedee care privesc în mod direct construcția industriei noastre chimice, ca, de exemplu: realizarea pentru prima dată la noi în țară a fabricării de sulfamide; producerea polietilenei de joasă presiune; obținerea de monomeri pentru fibre sintetice și de glicerină sintetică etc.

Contribuții deosebite are tov. acad. prof. C. D. Nenițescu în direcția formării cadrelor tinere de cercetători și de tehnologi chimiști specializați în chimia organică și în organizarea cercetării în domeniul chimiei aplicate.

Pentru merite deosebite în dezvoltarea științei și industriei chimice, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu este distins cu premii de stat, decorat cu ordine și medalii, iar recent i s-a conferit ordinul „Steaua Republicii Populare Romîne" cl. I.

După 1945, datorită condițiilor tot mai favorabile create de către regimul de democrație populară cercetării științifice, prin înființarea unor baze moderne de cercetări, prin formarea unor cadre numeroase de cercetători temeinic pregătiți, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu dezvoltă o amplă activitate în domeniul cercetării științifice fundamentale, aducînd, de asemenea, o contribuție importantă prin lucrările elaborate atît în laboratoarele catedrei de chimie organică din Institutul politehnic din București, cît și în cadrul secției de chimie organică din Centrul de cercetări chimice al Academiei din București.

Domeniile cele mai importante ale chimiei organice pe care le dezvoltă în această perioadă sînt:

— Continuarea cercetării reacțiilor catalizate de clorura de aluminiu, urmărind în principal elucidarea mecanismelor acestor reacții. Cu această ocazie descoperă o nouă sinteză a sărurilor de piriliu, o nouă transpoziție a fenilalcanilor și elaborează mecanismul reacției de condensare a oxidului de carbon cu hidrocarburi saturate în prezența clorurii de aluminiu.

În dezvoltarea reacției dintre oxidul de carbon cu cicloalcani s-a arătat că se poate obține o serie de compuși greu de sintetizat pe altă cale; din ciclopentan se formează acid ciclopentancarboxilic, din ciclohexan se obține 2-metilciclohexanonă și acid ciclohexancarbonic, iar din metilciclohexan se formează metilciclohexilcetonă etc.

Importante sînt și lucrările care privesc regruparea fenilindanilor sub acțiunea clorurii de aluminiu.

— Cercetarea mecanismului reacțiilor de oxidare a hidrocarburilor, și îndeosebi a fenilalcanilor, și de polimerizare a olefinelor inferioare a dezvoltat baza teoretică a acestor procese chimice importante din punct de vedere industrial.

— Un interes deosebit au prezentat pe plan științific internațional cercetările din seria ciclobutanului, care au culminat cu sinteza celei mai simple diene ciclice, ciclobutadiena, sub formă de complex cu azotatul de argint.

În această serie de cercetări trebuie menționate și lucrările care privesc elucidarea structurii chimice a hidrocarburilor policiclice, care se obțin sub formă de aducți ai benzociclobutadienei cu diferite diene ciclice.

— În domeniul sintezei organice fine, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu și colaboratorii au descoperit o nouă metodă de sinteză a carbenelor, noi sinteze în seria indolului și au elaborat metode originale pentru sinteza triptaminei, serotoninei și heteroauxinei.

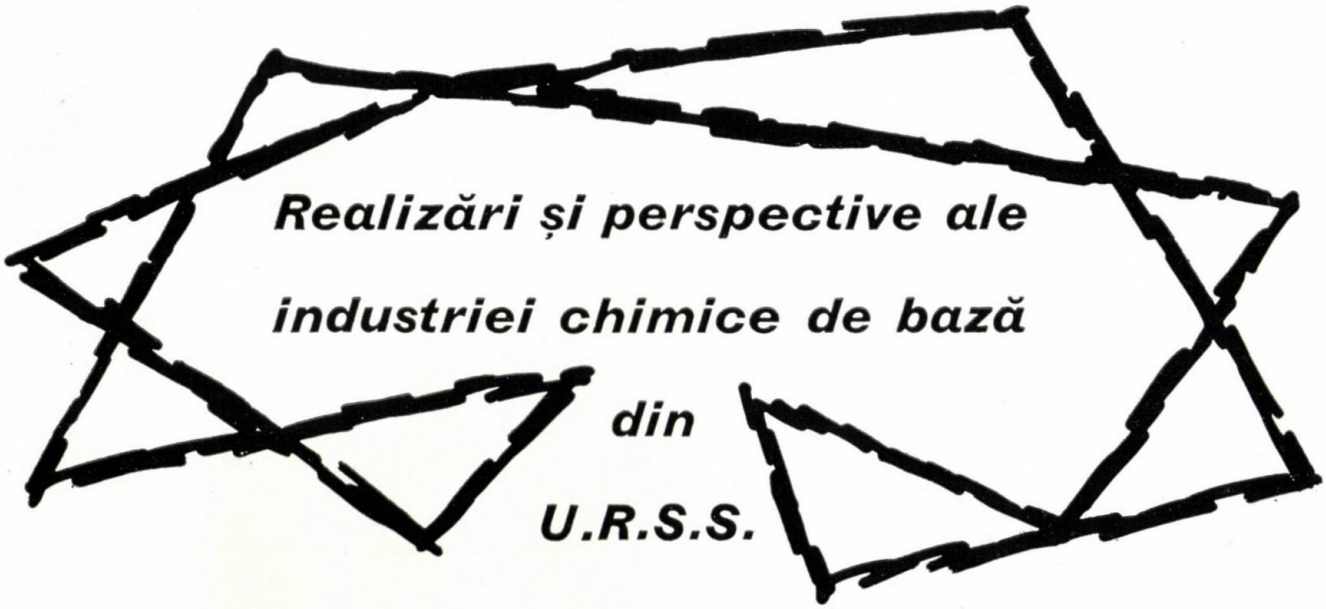
Rezultatele activității sale de cercetare se concretizează pînă în prezent în peste două sute de publicații științifice, brevete de invenții, monografii. Multe dintre lucrările elaborate au fost prezentate la diverse congrese și reuniuni internaționale. În calitate de profesor, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu este continuu preocupat de buna pregătire a studenților, de predarea cursului de chimie organică la un înalt nivel științific, de ridicarea calificării profesionale a tinerelor cadre de cercetători.

Prin elaborarea a două tratate de chimie, Tratatul de chimie generală și Tratatul de chimie organică în două volume, tov. acad. prof. C. D. Nenițescu a adus o deosebită contribuție pregătirii cadrelor de chimiști și, prin aceasta, încă o contribuție la ridicarea prestigiului științei chimice din țara noastră. Tratatul de chimie organică a fost tradus recent și în limba rusă de către Academia de Științe din U.R.S.S.

Școala de chimie organică modernă creată și condusă de tov. acad. prof. C. D. Nenițescu a adus un aport eficient la progresul cercetării chimice din țara noastră și a sprijinit îndeplinirea planurilor mărețe de construcție a industriei noastre chimice pe linia sarcinilor trasate de Partidul Muncitoresc Romîn.

Comitetul de Redacție și colaboratorii Revistei de Chimie urează pe această cale tovarășului acad. prof. C. D. Nenițescu cu ocazia aniversării a 60 de ani, spor în muncă și noi succese în activitatea sa multilaterală pusă în slujba progresului și a construcției socialismului în R.P.R.

COMITETUL DE REDACȚIE AL REVISTEI DE CHIMIE



Industria chimică de bază din U.R.S.S. este o creație a Statului sovietic. Vechea Rusie a dispus doar de un număr neglijabil de întreprinderi mici, care au produs acid sulfuric, sodă și superfosfat. Dezvoltarea întregii industrii și a agriculturii, chiar din primii ani după Revoluția din octombrie, a determinat construirea de numeroase uzine chimice anorganice, ale căror produse au satisfăcut cerințele mereu crescînde ale celorlalte sectoare industriale și ale agriculturii.

În ajunul celui de-al doilea război mondial, industria chimică de bază a Uniunii Sovietice a ocupat unul dintre primele locuri în lume. În anii războiului, o mare parte dintre uzinele industriei chimice de bază au fost distruse de către hitleriști. Din aceste motive, la sfîrșitul războiului producția industriei chimice de bază a scăzut, atingînd în anul 1945, de exemplu, pentru acid sulfuric și pentru sodă 50% din nivelul producției dinaintea războiului. În anii după cel de-al doilea război mondial au fost efectuate lucrări uriașe de refacere, modernizare și extindere a industriei chimice de bază și în mai puțin de cinci ani a fost restabilit și chiar depășit nivelul producției antebelice.

În cursul celor două planuri cincinale care s-au succedat (1950—1955—1960), industria chimică de bază a înregistrat succese și mai mari ; astfel, în anul 1960, nivelul producției de acid sulfuric a fost de aproape 3,5 ori mai ridicat decît în anul 1940, respectiv de 25 de ori mai mare decît în anul 1928. În prezent, după volumul absolut al producției de acid sulfuric, Uniunea Sovietică ocupă al doilea loc în lume, după S.U.A., înaintea Japoniei, R. F. Germane, Angliei, Franței, Italiei și a celorlalte țări mari producătoare de acid sulfuric.

Și în ceea ce privește volumul producției de sodă calcinată, U.R.S.S. ocupă locul al doilea din lume.

Programul P.C.U.S. aprobat de Congresul al XXII-lea prevede ca în cursul primului deceniu să se depășească S.U.A. la volumul total al producției industriale. În același interval de timp, Uniunea Sovietică va întrece S.U.A. la volumul producției de acid sulfuric.

Pentru dezvoltarea producției de acid sulfuric și de sodă se construiesc în Uniunea Sovietică 15 secții noi de acid sulfuric și o uzină de sodă, în paralel cu sporirea capacității de producție a unui mare număr de uzine existente.

În total, pînă la sfîrșitul planului septenal se vor construi 35 secții de acid sulfuric și două uzine noi de sodă.

În industria chimică de bază, în cursul septenalului va crește, pe lîngă volumul producției, și numărul de sortimente. Astfel, în industria acidului sulfuric va începe producția unui nou tip de acid sulfuric pentru industria de fibre sintetice, precum și de anhidridă sulfurică lichidă stabilizată în scopul utilizării ei în procesele de sulfonare la uzinele de sinteză organică.

În industria de sodă, clorura de calciu rezultată ca deșeu va fi valorificată în cantități suficiente pentru acoperirea cerințelor acestui produs în construcții, în lucrări de drumuri și în industria cărbunelui, domeniu în care poate fi folosită ca agent de flotație. La sfîrșitul septenalului, industria va începe livrarea unor cantități importante de clorură de amoniu, care, deși are o întrebuințare limitată ca îngrășămînt în agricultură, contribuie la rezolvarea problemelor apelor reziduale ale industriei sodei.

Industria fosforului va avea în anii septenalului o dezvoltare foarte importantă prin organizarea pe scară mare a fabricației de îngrășăminte concentrate și complexe pe bază de acid fosforic, precum și prin crearea unei industrii de mare capacitate pentru sărurile de fosfor. Dintre sărurile de fosfor, cea mai mare extindere o va căpăta fabricarea polifosfaților de sodiu (tripolifosfat, pirofosfat etc.), care sînt folosiți drept adaosuri active la detergenții sintetici, a căror producție va crește în cursul acestui septenal pentru a se reduce consumurile de detergenți care folosesc materii prime comestibile.

Pentru fabricarea îngrășămintelor pe bază de fosfor, în paralel cu fabricarea acidului fosforic termic, se dezvoltă fabricarea acidului fosforic prin extracție, mai ales pe baza apatitei de Kola. La majoritatea uzinelor de superfosfat dublu, în curs de construcție, este prevăzută utilizarea acidului fosforic obținut prin extracție. Acest acid este folosit și la fabricarea fosfatului trisodic, a tripolifosfatului de sodiu și a altor săruri de fosfor. Fabricația acidului fosforic prin extracție se va dezvolta pînă la sfîrșitul septenalului, procedeul termic urmînd să capete o pondere deosebită abia după anul 1965.

O importanță deosebită pentru economia națională a Uniunii Sovietice o prezintă combinațiile cromului (cromații și bicromații, anhidrida cromică, alaunii de crom etc.), a căror fabricație se va dezvolta în anii ce urmează în conformitate cu lărgirea consumului lor în industria grea și ușoară.

Sărurile de bariu au o largă întrebuințare în industria U.R.S.S. Astfel, carbonatul de bariu este folosit la fabricarea unor calități speciale de sticlă și emailuri, în industria chimică și în cea de prelucrare a lemnului, la fabricarea zahărului etc., iar hidroxidul de bariu se folosește la fabricarea aditivilor pentru lubrifianți în industria petrolului și în alte scopuri. În cursul septenalului, unitățile de producție existente se vor extinde în raport cu nevoile crescînde ale industriei.

O importantă ramură a industriei chimice de bază o constituie industria compușilor borului (acid boric, bor amorf, trifluorură de bor, perborați etc.), care au căpătat o largă utilizare în industria sticlei și în agricultură sub formă de microîngrășăminte; această industrie se va extinde foarte mult în anii septenalului.

O altă grupă de produse chimice anorganice din ce în ce mai mult solicitată o constituie derivații fluorului: fluosilicatul de sodiu, de exemplu, se folosește în agricultură (ca defoliant pentru bumbac) și în industria sticlei, fluorura de sodiu ca antiseptic pentru lemn și criolitul la fabricarea aluminiului. În urma cercetărilor efectuate în ultimii ani de către cercetătorii sovietici s-a reușit ca o bună parte din combinațiile fluorului să se obțină din tetrafluorura de siliciu existentă în gazele de evacuare de la fabricarea superfosfatului; astfel este diminuat consumul de fluorură deficitară și se valorifică un deșeu care trebuia neutralizat.

Pe baza calculelor efectuate, prin valorificarea integrală a gazelor care rezultă în fabricarea îngrășămintelor fosfatice, în anul 1965 se vor satisface complet cerințele de fluosilicați ale industriei și în bună parte cele de criolit și fluorură de aluminiu.

Compușii magneziului, ai cuprului, ai fierului, ai aluminiului, precum și cei ai siliciului, avînd largi utilizări, vor cunoaște sporuri de producție corespunzătoare nevoilor economiei naționale.

Pentru satisfacerea cerințelor mereu crescînde ale industriei și agriculturii sovietice în produse chimice anorganice, în cursul planului septenal, în fiecare sector de activitate s-au preconizat o serie de măsuri importante:

Astfel, în **industria acidului sulfuric,** *din resursele principale de materie primă (anhidridă sulfuroasă din gazele de evacuare de la uzinele siderurgice sau de la uzinele de metalurgie neferoasă, hidrogen sulfurat din gazele de evacuare de la rafinăriile de petrol și de la uzinele de produse chimice, pirită, sulf elementar) se vor folosi în primul rînd anhidrida sulfuroasă și hidrogenul sulfurat din gazele de evacuare de la întreprinderile din ramurile industriale menționate. Pe baza utilizării acestor gaze, producția acidului sulfuric va crește de la 19% în anul 1960 pînă la 39% în anul 1965. O asemenea orientare în dezvoltarea industriei de acid sulfuric va fi predominantă atît în cadrul septenalului cît și mai tîrziu, ținîndu-se seamă de posibilitatea obținerii unui acid ieftin, totodată renunțîndu-se la evacuarea în atmosferă a gazelor agresive. În conformitate cu aceasta, aproape majoritatea secțiilor de acid sulfuric care vor fi construite pînă la sfîrșitul septenalului vor utiliza anhidrida sulfuroasă și hidrogenul sulfurat din gazele industriale evacuate.*

A doua sursă de acid sulfuric în ordinea utilizării va fi pirita. Cantitatea de acid obținută din această materie primă va crește absolut și, în decursul unui timp îndelungat, va depăși cantitățile absolute ale producției de acid din alte tipuri de materii prime sulfuroase.

În acest septenal se construiesc și uzine de acid sulfuric care vor folosi ca materie primă sulful natural. În afară de aceasta, o serie de uzine existente, situate în orașe mari și în regiuni balneo-climaterice, vor folosi de asemenea această materie primă.

Creșterea importantă în viitor a producției de acid sulfuric nu se va realiza prin extinderea folosirii sulfului; la o creștere absolută a producției de acid sulfuric din sulf, ponderea acestuia în anul 1965 va fi aproximativ identică cu cea din anul 1960, așa cum rezultă din tabela 1.

În ceea ce privește procedeele tehnologice folosite la construirea unor noi uzine de acid sulfuric se va utiliza procedeul de contact. Secțiile existente cu turnuri vor fi perfecționate cu mărirea concomitentă a capacității. Ponderea utilizării procedeului de contact

Tabela 1

Materii prime pentru fabricarea acidului sulfuric, %	1960	1965
Pirită	62,8	42,6
Sulf	17,9	18,0
SO_2	15,2	29,3
H_2S	4,1	10,1
Total	100,0	100,0

în volumul total al producției din anul 1965 va crește simțitor față de aceea din anul 1960.

Mărirea concentrației de anhidridă sulfuroasă și hidrogen sulfurat în gazele industriale evacuate va permite reducerea considerabilă a investițiilor capitale pentru construirea secțiilor de acid sulfuric și a prețului de cost al acidului sulfuric.

Într-un viitor apropiat, la fabricarea acidului sulfuric se prevede trecerea la utilizarea gazelor cu bioxid de sulf concentrat (20—100% SO_2), ceea ce, de asemenea, va permite o reducere a investițiilor capitale și a prețului de cost al producției.

Se va extinde mult procesul perfecționat de ardere a piritei în strat fluidizat. Cuptoarele existente cu strat fluidizat asigură o capacitate de producție mare, exprimată pe unitate de volum, o concentrație maximă a anhidridei sulfuroase, posibilitatea mecanizării și automatizării complete a procesului și alți indici superiori.

Arderea piritei în cuptoare cu strat fluidizat permite utilizarea căldurii produse pentru obținerea aburului, realizîndu-se energie electrică. Astfel, secțiile de acid sulfuric noi și cele reconstruite vor constitui unități energo-chimice.

La noile unități va crește și volumul utilajului pentru fabricarea acidului sulfuric (de exemplu, sobele de cataliză vor avea capacitatea de producție de 400—500 t/zi, pe cînd în prezent capacitatea medie a acestor aparate a variat între 75 și 120 t/zi etc.).

Pentru valorificarea hidrogenului sulfurat se va aplica pe scară largă metoda de cataliză umedă, după care gazul umed conținînd SO_2, obținut prin arderea hidrogenului sulfurat, fără uscare preliminară, se trimite direct în aparatul de cataliză. Această metodă este mai simplă, asigură producția unui acid ieftin și poate fi complet automatizată. Este, de asemenea, important faptul că acidul obținut din hidrogen sulfurat are o puritate superioară și se poate folosi în procesele care necesită un acid de calitate foarte bună.

Uzinele de acid sulfuric de contact, la care se prevede folosirea sulfului natural, vor lucra după schema denumită «scurtă», cu excepția subsecției de purificare a gazului. În această schemă se prevede utilizarea căldurii de la arderea sulfului și conversia SO_2 în SO_3 pentru obținerea aburului energetic.

Așa cum s-a mai arătat, în sortimentele de acid sulfuric, un loc important trebuie să-l ocupe acizii de calitate îmbunătățită, utilizați la fabricarea fibrelor sintetice, cordului de rezistență superioară etc. Noile uzine care vor produce acizi de această calitate se construiesc după schema în care circuitul de stropire a turnurilor de absorbție este izolat de restul instalațiilor de fabricare a acidului sulfuric. Secțiile de acest tip vor produce circa 50% acid tehnic și 50% acid pur.

În domeniul **fabricării sodei calcinate,** *în cursul septenalului, cantitatea principală de sodă calcinată se va produce după metoda amoniacală. O cantitate relativ neînsemnată se va obține din procesul de prelucrare a nefelinei și a sienitului la uzinele de oxid de aluminiu. La fabricarea oxidului de aluminiu din această materie primă, sub formă de deșeuri, rezultă leșii cu un conținut de 9—10% Na_2CO_3 și 3—4% K_2CO_3, prin concentrarea cărora se separă soda și potasa sub formă de precipitat.*

Obținerea sodei din deșeurile de la fabricarea oxidului de aluminiu necesită cheltuieli de fabricație cu mult mai mici decît prin metoda amoniacală.

Spre sfîrșitul septenalului și în anii care urmează, cantitatea de sodă calcinată obținută la fabricarea aluminei va crește absolut și relativ, deși în același timp se va continua construirea uzinelor noi și extinderea uzinelor existente de sodă, care lucrează după procedeul amoniacal. Raportul dintre aceste două procedee de obținere a sodei nu este astăzi încă definitiv determinat, deoarece el depinde de volumul producției de oxid de aluminiu pe baza prelucrării nefelinei și sienitului, procedeu care va fi adoptat de industria aluminiului.

Una dintre problemele cele mai importante în industria sodei este utilizarea soluțiilor reziduale a căror evacuare prezintă dificultăți importante. Ținînd seamă de aceasta, s-a hotărît, pe de o parte, organizarea unei producții de clorură de amoniu și clorură de calciu, iar pe de altă parte, pomparea acestor lichide la o adîncime mare în sol. Prima măsură se va realiza la uzinele din bazinul Donețului, unde se proiectează fabricarea clorurii de amoniu și clorurii de calciu. Pentru una dintre uzinele mari de sodă se proiectează pomparea lichidului în sondele de petrol epuizate. Extinderea totală a procedeului de valorificare a soluțiilor reziduale adoptat la uzinele de sodă din Donеț nu se întrevede, din cauza desfacerii limitate a clorurii de amoniu și clorurii de calciu.

Producția de sodă calcinată în U.R.S.S., care este în prezent la un nivel tehnic ridicat, va fi perfecționată prin automatizarea complexă a tuturor proceselor de fabricație cu ajutorul mașinilor electronice de calculat. Se va proceda, de asemenea, la instalarea utilajelor cu capacitate mărită. Astfel, o coloană nouă de carbonatare are o producție proiectată de 250 t sodă/zi, față de aceea a coloanelor existente, care este de 175—185 t sodă/zi. Noul cuptor de var va avea o capacitate de producție de 300—350 t var/zi, față de 150—200 t var/zi cît reprezintă producția cuptoarelor existente la uzinele de sodă în ultimii ani. Se propune, de asemenea, introducerea unui proces mai înaintat de calcinare. Circa o treime din creșterea producției de sodă calcinată care se va realiza pînă la sfîrșitul septenalului curent va fi obținută prin modernizarea fabricilor existente, iar circa două treimi vor fi obținute cu ajutorul fabricilor nou construite.

În domeniul **fabricării fosforului, acidului fosforic și sărurilor de fosfor,** *datorită faptului că obținerea electrotermică a fosforului din fosforite este posibilă din minereu neconcentrat și din materii prime cu un conținut redus de fosfor, o dată cu dezvoltarea producției de fosfor vor fi folosite rezervele importante de fosforite locale. În acest mod se va realiza mărirea accentuată a producției de îngrășăminte cu fosfor și săruri de fosfor cît și a altor combinații ale fosforului. În afara bazelor de materii prime existente în Peninsula Kola și la Kara-Tau, vor fi create și alte baze de materii prime fosforoase. O condiție necesară pentru organizarea producției de fosfor la aceste noi baze de materii prime sau în apropierea lor este necesitatea existenței unei surse de energie electrică ieftine.*

Întrucît zăcămintele de fosforite locale sînt frecvente, dezvoltarea producției de fosfor lîngă aceste zăcăminte creează condiții mai favorabile pentru amplasarea pe teritoriul țării a întreprinderilor de fabricare a îngrășămintelor și sărurilor de fosfor. Fosforul se poate prelucra în acest caz pe loc în acid fosforic termic sau alți compuși. De asemenea, fosforitele pot fi transportate la orice uzină pentru a fi prelucrate în acid fosforic termic și alte produse cu fosfor.

Se vor înființa întreprinderi de îngrășăminte concentrate cu fosfor pe baza procedeului fabricării acidului fosforic termic.

Ținînd seamă de faptul că în Siberia și Asia centrală există surse importante de energie electrică ieftină, cît și zăcăminte de fosforite, în regiunile menționate dezvoltarea producției de fosfor va contribui la crearea unei industrii mari de îngrășăminte cu fosfor. Se va asigura în acest fel extinderea acestei industrii în regiunile de est ale U.R.S.S., fapt deosebit de important pentru aprovizionarea cu îngrășăminte a regiunii pămînturilor desțelenite.

Prin dezvoltarea întregii industrii de fosfor, producția sărurilor de fosfor — care necesită un acid fosforic pur — va fi alimentată cu materii prime de calitate superioară, fapt care prezintă o importanță deosebită la fabricarea tripolifosfatului pentru detergenții sintetici.

Trebuie menționat, de asemenea, că sporirea producției de fosfor este foarte avantajoasă deoarece transportul produsului concentrat (fosforului elementar) va fi de cîteva ori mai ieftin decît transportul oricăreia dintre materiile prime enumerate. Volumul transportului pe cale ferată se va micșora, deoarece sterilul, care în cazul de față se compune din mineralele care intră în compunerea fosfaților bruți, va rămîne la întreprinderile care produc fosfor. Este important, de asemenea, faptul că fluorul prezent în fosforite va fi extras (la prelucrarea lor electrotermică, în scopul obținerii fosforului) și utilizat imediat.

Astfel, uzinele de îngrășăminte cu fosfor, care vor lucra cu fosforul transportat, nu vor mai avea nevoie de a înființa și exploata instalații pentru captarea combinațiilor cu fluor, iar la fabricarea superfosfatului vor exista, în consecință, condiții sanitare mult mai bune decît în prezent.

După terminarea septenalului se va dezvolta mai mult și producția de acid fosforic de extracție. Fabricarea acidului fosforic de extracție se va extinde, la fel ca și fabricarea îngrășămintelor complexe și concentrate pe baza acestuia, în regiunile situate relativ aproape de zăcămintele de apatită (aproape pe întreg teritoriul european al U.R.S.S.).

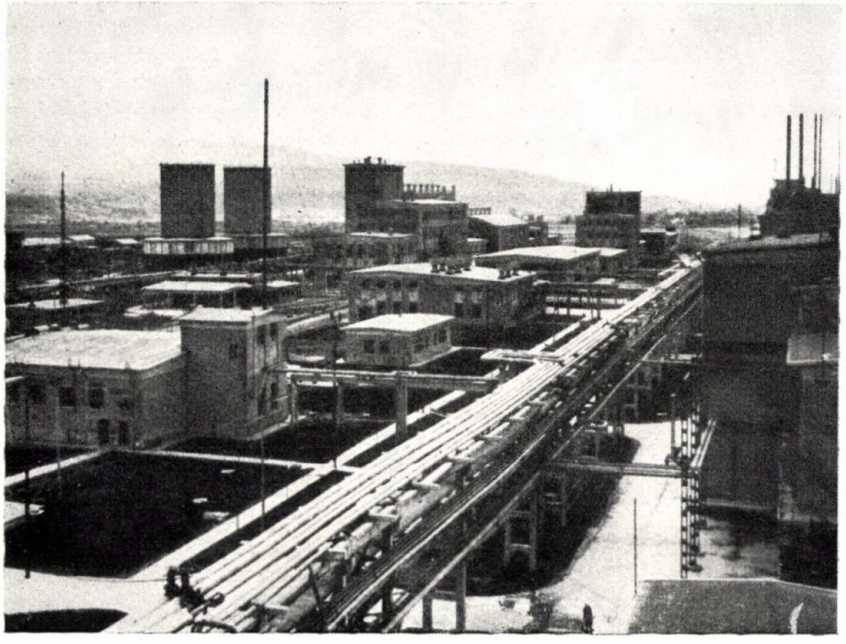
Creșterea producției de acid fosforic termic și de extracție va face posibilă trecerea uzinelor existente de superfosfat simplu la fabricarea superfosfatului dublu sau concentrat, ceea ce va permite ca, o dată cu modernizarea uzinelor de superfosfat simplu, să se folosească la maximum utilajele și clădirile.

La uzinele de îngrășăminte cu azot, la secțiile de îngrășăminte complexe, se va putea simplifica fabricarea acidului fosforic necesar prin utilizarea fosforului elementar transportat din alte regiuni, în loc de apatită.

De asemenea, va putea fi organizată obținerea acidului fosforic prin procedeul termic la uzinele cocsochimice și la alte întreprinderi, la care gazele de evacuare conțin amoniac, pentru legarea acestuia cu acid fosforic, în loc de acid sulfuric cum se procedează în prezent.

Fabricarea fosfatului de amoniu în locul unei părți de sulfat de amoniu prezintă un interes destul de mare pentru agricultură, ținînd seamă de avantajele fosfatului de amoniu ca îngrășămînt.

Enumerarea acestor măsuri în sectoarele principale ale industriei chimice de bază din Uniunea Sovietică constituie o chezășie a îndeplinirii cu succes a sarcinilor ce revin acestei importante ramuri a industriei chimice pentru a traduce în viață Hotărîrile Congresului al XXII-lea al P.C.U.S.



Combinatul chimic Borzești

Metode moderne de prăjire a concentratelor cuproase (II)

Angela Triandaf, V. Mavromati şi Fl. Olaru

Prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirită auriferă şi fondanţi (nepeletizate)

Încercările de prăjire în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirită auriferă şi fondanţi (nepeletizate) s-au efectuat după trei reţete, şi anume:

— concentrat cupros tip *B*;
— amestec de concentrat cupros tip *B* (85%) şi pirită auriferă tip *B* (15%);
— amestec de concentrat cupros tip *B* (66,6%) şi pirită auriferă tip *B* (33,3%), la care s-au adăugat fondanţii necesari topirii, rezultaţi în urma unui calcul în care s-a considerat că:

— la topire se va obţine o mată cu 35% Cu, 25% S şi circa 37% Fe;
— extracţia cuprului în mată va fi de 96%;
— zgura obţinută va conţine: 36% SiO_2; 40% FeO; 6% CaO şi un maxim de 0,4% Cu;
— gradul de desulfurare a şarjei la topire va fi de 20—25%.

Pe baza calculelor efectuate s-au adăugat fondanţii necesari topirii la cele trei reţete, rezultînd trei şarje (*C*, *D* şi *E*) cu compoziţiile redate în tabela 5.

Tabela 5

Numărul curent	Denumirea şarjei	Compoziţia chimică, %					g/t	
		Cu	S	Fe	SiO_2	CaO	Au	Ag
1	Şarja tip *C*	11,2	32,65	24,92	15,88	2,8	1,1	22
2	Şarja tip *D*	9,04	31,22	25,95	19,15	3,4	2,6	27
3	Şarja tip *E*	6,8	30,34	26,14	20,43	3,45	4,0	46,5

Încercările de prăjire a celor trei şarje (*C*, *D* şi *E*) s-au efectuat la temperatura de 800°C, la o productivitate de circa 13,7 t/m²/24 h concentrate sulfuroase, fără a se lua în considerare fondanţii, cu consumuri de aer cuprinse între 40 şi 60% din cantitatea teoretic necesară unei oxidări totale a elementelor din şarjă.

Condiţiile de lucru şi rezultatele încercărilor efectuate sînt arătate în tabela 6 şi în curbele din figurile 8, 9 şi 10.

Din analiza datelor cuprinse în tabela 6, încercările XXI—XXXI, rezultă că în procesul de prăjire a şarjelor *C*, *D* şi *E* variaţia consumului de aer influenţează în acelaşi mod desulfurarea ca şi în cazul concentratelor sulfuroase fără adaos de fondanţi.

Astfel:

— Conţinutul în sulf total al materialului prăjit, colectat în ciclon şi preaplin, scade cu mărirea cantităţii de aer folosite la prăjire pentru toate cele trei reţete folosite, ceea ce face ca şi conţinutul în sulf total (media ponderată) al materialului prăjit, luat în totalitatea sa (prăjit ciclon + prăjit preaplin), să scadă cu mărirea cantităţii de aer folosite (de la 40 la 60%) la prăjire, în felul următor:

— Pentru şarja *C*, de la 15,61 la 8,61% (curba *III*, fig. 8).
— Pentru şarja *D*, de la 15,9 la 8,5% (curba *III*, fig. 9).
— Pentru şarja *E*, de la 17,52 la 7,70% (curba *III*, fig. 10).

În aceleaşi limite de consum de aer pentru fiecare şarjă în parte, cantitatea de material prăjit colectată în preaplin scade o dată cu mărirea cantităţii de aer folosite la prăjire, datorită măririi vitezei gazelor în cuptor, în felul următor:

— Pentru şarja *C*, de la 25 la 20% (curba *IV*, fig. 8).
— Pentru şarja *D*, de la 33 la 22% (curba *IV*, fig. 9).
— Pentru şarja *E*, de la 38 la 20% (curba *IV*, fig. 11).

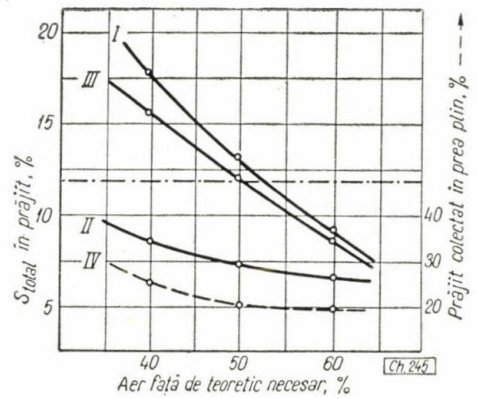


Fig. 8. Influența consumului de aer asupra desulfurării materialului (șarja *C*).

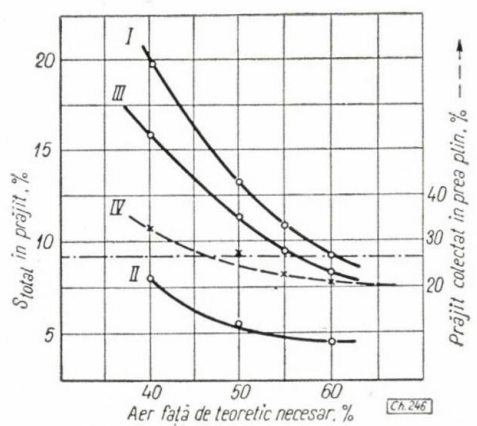


Fig. 9. Influența consumului de aer asupra desulfurării materialului (șarja *D*).

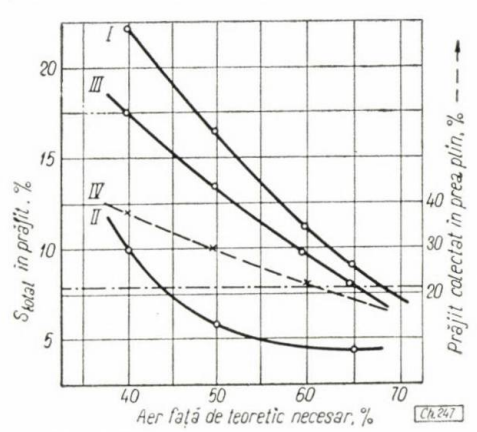


Fig. 10. Influența consumului de aer asupra desulfurării materialului (șarja *E*).

— De asemenea, la aceeași variație a consumului de aer, gradul de desulfurare a materialului supus prăjirii crește în felul următor (tabela 6, rîndul 13):

— pentru șarja *C*, de la 59,3 la 78%;
— pentru șarja *D*, de la 56,8 la 77,2%;
— pentru șarja *E*, de la 50,8 la 78,3%.

În figura 11 sînt trasate curbele care arată variația gradului de desulfurare și a raportului S/Cu funcție de cantitatea de aer folosită la prăjire.

Din analiza acestor curbe și a datelor cuprinse în tabela 6 rezultă că în încercările de prăjire efectuate pe concentrate de cupru în amestec cu pirite aurifere și fondanți, ca și în cazul prăjirii concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere fără fondanți, pentru a se obține în materialul prăjit același raport S/Cu, pornind de la șarje cu conținuturi diferite în cupru (în cazul nostru șarja $C = 11{,}2\%$ Cu; șarja $D = 9{,}04\%$ Cu și șarja $E = 6{,}8\%$ Cu), trebuie să se lucreze cu un consum de aer cu atît mai mare, deci să se obțină o desulfurare a materialului cu atît mai avansată, cu cît conținutul în cupru al șarjei supuse prăjirii este mai mic.

Astfel, raportul S/Cu = 0,9 se realizează pentru șarja tip *C* la un consum de aer de 50% (765 m³/t șarjă) din cel teoretic necesar oxidării totale, pentru șarja tip *D* la un consum de aer de 58% (850 m³/t șarjă) din aerul necesar oxidării totale a materialului, iar pentru șarja tip *E* la un consum de 65% (915 m³/t șarjă) față de aerul necesar oxidării totale a materialului (curbele *I*, *II* și *III* din figura 11).

Comparînd datele din încercările XVIII, XIX și XX din tabela 4, concretizate în curba *II* din figura 7, efectuate pe amestec format din 85% concentrat cupros tip *B* și 15% pirită auriferă tip *B*, cu datele din încercările XXIV—XXVII din tabela 6, concretizate în curba *II* din figura 11, efectuate pe același amestec, la care s-au adăugat fondanții necesari topirii (șarja tip *D*), ambele serii de încercări fiind efectuate în aceleași condiții de lucru (temperatură, productivitate exprimată în tone amestec de concentrate sulfuroase pe m²/24 h), se constată că la același consum de aer față de cel teoretic necesar oxidării

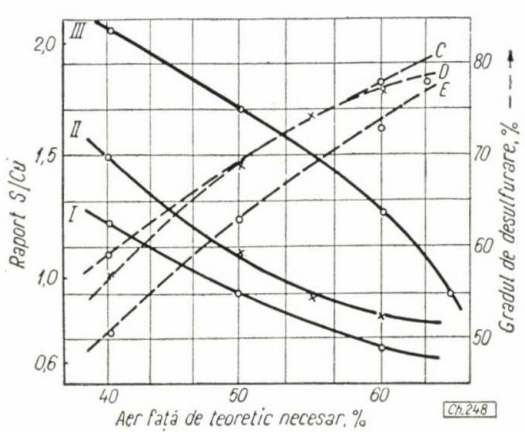


Fig. 11. Influența consumului de aer asupra gradului de desulfurare și a raportului S/Cu în prăjit pentru cele trei șarje (*C*, *D* și *E*).

Tabela 6

Nr. crt.	Caracteristici	U/M	Şarja tip *C*			Şarja tip *D*				Şarja tip *E*			
			XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV	XXVI	XXVII	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Temperatura în strat	°C	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
2	Productivitatea	$t/m^2/24\,h$	17,5	17,5	17,5	18,5	18,5	18,5	18,5	20	20	20	20
3	Consumul de aer	m^3/t	610	765	917	600	740	815	890	565	708	850	915
4	Consumul de aer faţă de cel teoretic	%	40	50	60	40	50	55	60	40	50	60	65
5	Viteza aerului rece în cuptor	m/s	0,12	0,15	0,20	0,127	0,159	0,175	0,191	0,1	0,166	0,195	0,21
6	Conţinutul de sulf în materia primă	%	32,65	32,65	32,65	31,22	31,22	31,22	31,22	30,3	30,3	30,3	30,3
7	Material prăjit colectat în ciclon	%	75	80	80	67	72	77	78	62	70	78	80
8	Material prăjit colectat în preaplin	%	25	20	20	33	28	23	22	38	30	22	20
9	Conţinutul în sulf şi cupru al prăjitului colectat în ciclon	S_t	%	17,91	13,21	9,09	19,86	13,85	10,84	9,45	22,2	16,7	11,07	8,6
		$S_{SO_4^{2-}}$	%	0,68	0,67	0,75	0,4	0,5	0,89	2,06	0,64	0,65	1,64	2,80
		Cu	%	15,61	15,36	14,50	13,52	13,7	11,9	11,9	10,8	10,4	9,85	8,80
10	Conţinutul în sulf şi cupru al prăjitului colectat în preaplin	S_t	%	8,66	7,42	6,69	8,19	5.52	4,80	5,06	9,90	5,60	5,88	4,32
		$S_{SO_4^{2-}}$	%	2,70	2,50	1,06	2,24	2,90	3,80	4,44	2,08	3,17	4,14	0,77
		Cu	%	5,40	6,01	7,39	4,86	3,26	2,63	1,98	4,77	2,10	1,22	7,10
11	Conţinutul în sulf şi cupru al prăjitului, media ponderată	S_t	%	15,61	12,07	8,61	15,90	11,52	9,50	8,50	17,52	13,30	9,90	7,70
		$S_{SO_4^{2-}}$	%	1,18	1,03	0,81	0,96	1,17	1,56	2,60	1,19	1,40	2,19	2,40
		Cu	%	13,05	13,51	13,08	10,50	10,70	9,80	9,70	8,50	7,91	7,90	8,50
12	Raportul S/Cu în prăjit	—	1,2	0,9	0,66	1,5	1,07	0,97	0,88	2,06	1,70	1,25	0,9
13	Gradul de desulfurare	%	59,3	68,9	78,00	56,8	68,9	74,5	77,2	50,8	63,2	73,2	78,3
14	Concentraţia în SO_2 în gaze	%	14	13,5	13,5	13,5	13,5	14	13	14	14	13,5	14

totale a materialului se obţine acelaşi raport S/Cu în prăjit.

Rezultă deci că, odată stabilită cantitatea de aer necesară prăjirii unui amestec de concentrate sulfuroase, în vederea obţinerii unui raport S/Cu în prăjit, sau a unui anumit grad de desulfurare, ea rămîne aceeaşi, indiferent dacă prăjirea se face cu sau fără adaos de fondanţi.

c) *Prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase în amestec cu pirită auriferă şi fondanţi (peletizate)*

Pentru mărirea productivităţii cuptorului de prăjire şi reducerea cantităţii de prăjit praf antrenat cu gazele şi colectat în ciclon, s-au efectuat mai multe încercări de prăjire, folosindu-se concentrat cupros în amestec cu pirită auriferă şi fondanţi sub formă de pelete.

Încercările au fost efectuate pe şarja tip *D*, formată din:

63% concentrat cupros *B*;
11,10% pirită auriferă *B*;
19,75% cuarţ;
6,15% calcar.

Tabela 7

Nr. curent	Denumirea	Compoziţia chimică, %					Liantul folosit
		S	Cu	Fe	SiO_2	CaO	
1	Pelete *I*	31,2	9,57	26,5	19,3	2,87	Leşie lignosulfitică
2	Pelete *II*	30,13	10,80	28,73	18,73	2,38	Leşie lignosulfitică + 15% praf de ciclon
3	Pelete *III*	31,17	9,50	26,50	19,15	2,93	Leşie lignosulfitică + 2% bentonită

Tabela 8

Nr. crt.	Caracteristici	U/M	Pelete *I*						Pelete *II*	Pelete *III*
			XXXII	XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI	XXXVII	XXXVIII	XXXIX
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Temperatura în strat	°C	800	800	800	800	800	800	800	800
2	Productivitatea	$t/m^2/24\,h$	23,13	23,13	23,13	34,30	34,30	34,30	23,13	23,13
3	Consumul de aer	m^3/t	740	890	1 040	600	740	890	890	890
4	Consumul de aer faţă de cel teoretic	%	50	60	70	40	50	60	60	60
5	Viteza aerului rece în cuptor	m/s	0,198	0,238	0,278	0,238	0,298	0,358	0,238	0,238
6	Conţinutul de sulf în materia primă	%	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	31,2	30,13	31,17
7	Materialul prăjit colectat în ciclon	%	65	72	78	55	65	75	78	70
8	Materialul prăjit colectat în preaplin	%	35	28	22	45	35	25	22	30
9	Conţinutul de sulf şi cupru al materialului colectat în ciclon	S_t	%	17,80	12,80	9,10	21,58	17,9	12,69	12,81	14,39
		$S_{SO_4^{2-}}$	%	0,52	0,66	1,15	0,58	0,60	1,10	1,09	2,40
		Cu	%	12,30	11,30	11,56	11,39	11,50	12,20	12,39	12,10
10	Conţinutul în sulf şi cupru al materialului colectat în preaplin	S_t	%	9,45	7,93	6,66	9,00	8,01	7,26	7,77	7,66
		$S_{SO_4^{2-}}$	%	2,43	2,74	2,00	0,56	0,80	2,40	2,48	2,40
		Cu	%	8,13	10,4	9,34	10,64	10,50	8,50	12,10	8,30
11	Conţinutul în sulf şi cupru (media ponderată) al materialului prăjit (ciclon + preaplin)	S_t	%	14,75	11,42	8,6	15,90	14,45	11,30	12,60	12,30
		$S_{SO_4^{2-}}$	%	0,83	0,85	1,34	0,57	0,67	1,50	1,39	2,40
		Cu	%	11,03	11,04	11,03	11,03	11,15	11,10	12,36	11,00
12	Raportul S/Cu în prăjit	—	1,3	1,0	0,8	1,44	1,30	1,00	1,00	1,10
13	Gradul de desulfurare	%	60	68,9	77	56,8	60,5	69,0	65,0	66,40
14	Concentraţia în SO_2 în gaze	%	13,5	13,5	13,5	14	14	14	13,5	13,5

Amestecul de concentrate sulfuroase, împreună cu fondanții măcinați la finețea concentratelor, s-a peletizat, rezultînd pelete cu un diametru de 0,8—5 mm, folosindu-se ca liant:

— leșie lignosulfitică;
— leșie lignosulfitică + praf de ciclon;
— leșie lignosulfitică + bentonită.

În încercările de prăjire în strat fluidizat efectuate pe material peletizat s-au urmărit:

— modul de comportare a peletelor în timpul prăjirii în comparație cu același material nepeletizat;

— influența diferitelor adaosuri în amestec asupra măririi rezistenței peletelor.

Compoziția chimică a materialului peletizat și liantul folosit la peletizare sînt arătate în tabela 7.

Încercările de prăjire cu material peletizat s-au efectuat pe pelete *I*, în condiții variabile de productivitate (23 t/m²/24 h) și (34 t/m²/24 h) și consum de aer (40, 50, 60 și 70%) față de cel teoretic necesar oxidării totale a materialului, iar pe pelete *I*, *II* și *III*, în condiții identice de lucru (temperatură, productivitate, consum de aer), pentru verificarea influenței lianților asupra rezistenței materialului la prăjirea în strat fluidizat.

Condițiile de lucru și rezultatele obținute la prăjire sînt arătate în tabela 8.

Din analiza rezultatelor obținute la prăjire a rezultat că șarjele formate din concentrate cuproase peletizate în amestec cu pirită auriferă și fondanți se comportă aproape identic cu concentratele cuproase nepeletizate în amestec cu pirită auriferă și fondanți.

Astfel:

1. Creșterea productivității de la 23,2 t/m²/24 h la 34,3 t/m²/24 h nu influențează asupra gradului de desulfurare și nici asupra raportului S/Cu din prăjit dacă procesul prăjirii se conduce în aceleași condiții de temperatură și consum de aer (tabela 8, rîndurile 12 și 13, coloanele 3 și 7, 4 și 8).

2. Creșterea cantității de aer folosite la prăjire de la 50 la 70% față de cantitatea teoretic necesară oxidării totale a materialului determină scăderea conținutului în sulf atît a materialului prăjit colectat în ciclon (de la 17,8 la 9,10%) cît și a materialului prăjit colectat în preaplin (de la 9,45 la 6,66%) (curbele *I* și *II*, fig. 12).

3. În aceleași limite de creștere a cantității de aer folosite la prăjire, conținutul în sulf total (media ponderată) al materialului prăjit luat în totalitatea sa (prăjit ciclon + prăjit preaplin) scade de la 14,75 la 8,6% (curba *III*, fig. 12).

4. La aceeași creștere de aer (de la 50 la 70% față de cea teoretic necesară oxidării totale), cantitatea de material prăjit colectată în preaplin scade de la 35 la 22% față de totalul materialului prăjit rezultat (curba *IV*, fig. 12).

5. Variația conținutului în sulf total (media ponderată) în funcție de consumul de aer (curba *III*, fig. 12) întîlnește orizontala punctată care reprezintă conținutul în sulf necesar realizării în prăjit a raportului S/Cu = 0,9 în dreptul consumului de aer de 68%, față de cantitatea teoretic necesară unei oxidări totale a materialului.

6. În figura 13 sînt trasate curbele care arată variația conținutului în sulf total al materialului prăjit și variația cantității de material prăjit colectat în preaplin la prăjirea amestecului *D* peletizat (curba *I*) și nepeletizat (curba *II*), în funcție de cantitatea de aer folosită la prăjire.

Din analiza acestor curbe se observă că alura lor este foarte asemănătoare, deosebindu-se doar printr-un consum mai ridicat de aer în cazul prăjirii șarjei peletizate (curbele *I* și *II*, fig. 13).

Această cantitate de aer în plus, necesară prăjirii materialului peletizat, față de cel nepeletizat, se explică prin reducerea într-o oarecare măsură a suprafeței de contact între cele două faze (aer și material) în cazul materialului peletizat. Suprafața de contact între cele două faze fiind mai mică, datorită prezenței concentratelor sulfuroase sub formă de granule, o cantitate mai mare din oxigenul adus de aerul necesar prăjirii este antrenată cu gazele de reacție fără să oxideze sulfurile existente în cuptor.

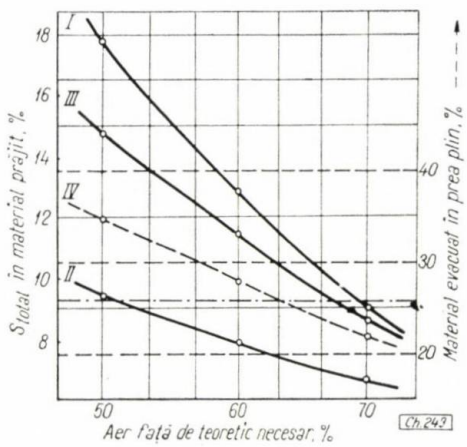


Fig. 12. Influența consumului de aer asupra desulfurării materialului peletizat.

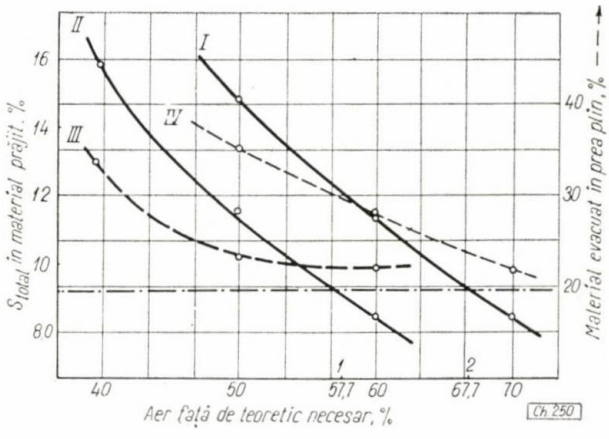


Fig. 13. Influența consumului de aer asupra gradului de desulfurare a materialului prăjit, peletizat și nepeletizat.

7. Din analiza rezultatelor obținute la prăjirea concentratelor peletizate în strat fluidizat se constată (tabela 8) că, deși productivitatea crește de la 17,7 t/m²/24 h pentru șarjele nepeletizate la 34,3 t/m²/24 h pentru șarjele peletizate, totuși, și în cazul șarjelor peletizate, cantitatea de material prăjit colectat în preaplin este coborîtă (20—30%), datorită sfărîmării peletelor în procesul prăjirii.

8. Din analiza granulometrică a produselor prăjirii a rezultat că diametrul mediu al materialului prăjit colectat în preaplin și ciclon, în ambele cazuri (șarjă peletizată și nepeletizată), a fost foarte apropiat (0,85 față de 0,95 mm pentru material prăjit colectat în preaplin și 0,08 față de 0,1 mm pentru material prăjit colectat în ciclon).

9. Rezultatele încercărilor de prăjire efectuate pe material peletizat, folosindu-se ca liant leșia lignosulfitică, au arătat că peletele se sfărîmă în procesul prăjirii, cea mai mare parte din prăjit fiind colectată în ciclon (70—80%).

Deoarece literatura de specialitate arată că în U.R.S.S. pe concentrate cuproase de compoziție chimică și granulometrică diferite de cele din R.P.R. s-au obținut rezultate mai bune folosindu-se alte rețete la peletizare, s-au efectuat și la ICECHIM o serie de încercări de prăjire pe material peletizat, cu diferite adaosuri, pentru mărirea rezistenței peletelor în procesul prăjirii.

În acest fel, pe lîngă peletele obținute prin peletizare folosindu-se numai leșie lignosulfitică, s-au făcut și peletizări folosindu-se leșie lignosulfitică și 15% praf prăjit și prin altă rețetă, în care pe lîngă leșie lignosulfitică s-a adăugat 2% bentonită.

Încercările de prăjire efectuate, în aceleași condiții de temperatură, productivitate și consum de aer, cu cele trei sorturi de pelete au arătat că adaosurile de bentonită și praf de ciclon nu au nici o influență favorabilă asupra rezistenței peletelor în procesul prăjirii, cantitatea de material prăjit colectat în ciclon fiind ridicată (70—72%) (tabela 8, încercările XXXIII, XXXVIII și XXXIX).

În concluzie, prăjirea concentratelor cuproase în amestec cu pirite aurifere și fondanți, sub formă de pelete, dă posibilitatea realizării unor productivități mai ridicate (23—34 t/m²/24 h), fără însă a da posibilitatea obținerii unui material prăjit sub formă de pelete și a unui procent mai coborît de material prăjit colectat în ciclon.

Indici tehnico-economici realizați în instalația experimentală ICECHIM în comparație cu cei realizați în U.R.S.S. și R. P. Bulgaria

În tabela 9 sînt dați în mod comparativ indicii tehnico-economici realizați la prăjirea în strat fluidizat a concentratelor cuproase în instalația experimentală ICECHIM și indicii tehnico-economici realizați pe instalația experimentală din U.R.S.S. și pe instalația industrială din R. P. Bulgaria.

Din analiza datelor cuprinse în tabela 9 rezultă următoarele:

1. La instalația experimentală ICECHIM, temperatura materialului în strat este egală cu cea realizată în instalația experimentală din U.R.S.S. și mai mare decît cea realizată în instalația industrială din R. P. Bulgaria (tabela 9, rîndul 3).

2. La prelucrarea concentratelor cuproase în amestec cu fondanții necesari topirii, în instalația experimentală ICECHIM s-au obținut productivități superioare instalației experimentale din U.R.S.S. (17—20 t/m²/24 h față de 8 t/m²/24 h) și apropiate de cele realizate în instalația industrială din R. P. Bulgaria (17—20 t/m²/24 h față de 14—15 t/m²/24 h). Diferența mare de productivitate se datorește conținutului mai ridicat în cupru al șarjelor prăjite în instalațiile din R.P.R. și R. P. Bulgaria și, probabil, finețiimai avansate a materialului supus prăjirii în instalația din U.R.S.S., ceea ce nu permite să se lucreze cu viteze de aer mai mari în cuptor și deci să se obțină productivități mai ridicate.

Concluzii

Din încercările de prăjire efectuate în instalația experimentală ICECHIM au rezultat următoarele:

1. Procesul prăjirii în strat fluidizat a concentratelor cuproase se desfășoară normal, fără pericol de deranjare, la temperaturi cuprinse între 700 și

Tabela 9

Nr. curent	Caracteristici	U/M	R. P. Bulgaria	U. R. S. S.		R. P. R.		
			Concentrate cuproase + fondanți (nepeletizate)	Concentrate cuproase + fondanți (nepeletizate)	Concentrate cuproase + fondanți (peletizate)	Concentrate cuproase + pirite aurifere (nepeletizate)	Concentrate cuproase + pirite aurifere + fondanți (nepeletizate)	Concentrate cuproase + pirite aurifere + fondanți (peletizate)
1	Diametrul cuptorului	m	4	1,95	1,95	0,42	0,42	0,42
2	Conținutul în sulf al șarjei	%	31	32	32	33,75—41	30—32,6	30—31,2
3	Temperatura materialului în strat	°C	720	800	800	800	800	800
4	Conținutul în cupru al șarjei	%	13—14	6,8—8,4	8,1—8,4	12—16	6,8—11,2	9,5—10,5
5	Productivitatea cuptorului	t/m²/24 h	14—15	8	38	13—14	17,5—20	23—34
6	Materialul prăjit colectat în ciclon	%	20—80	78—80	38—42	55—80	75—80	78
7	Diametrul mediu al materialului colectat în preaplin	mm	—	0,21	1,14	0,36—0,5	0,5—0,9	0,85—0,95
8	Consumul de aer	m³/t șarjă	—	950—1 000	1 160	690—1 150	765—915	900—1 000
9	Viteza aerului rece în cuptor	m/s	—	0,08	0,48	0,11—0,19	0,15—0,21	0,27—0,35
10	Conținutul în sulf al materialului prăjit	%	10—11	9,3	5—15	13—17,7	7,7—12	8,6—11
11	Gradul de desulfurare	%	—	70,4	65—81	65,6—72	69—78	69—77
12	Concentrația în SO_2 în gaze	%	11,5—12,5	14	13—14	13—14	13—14	13—14
13	Raportul S/Cu în prăjit	—	circa 0,7	—	—	0,9	0,9	0,9

850°C. Conducerea prăjirii la temperaturi superioare celei de 850°C prezintă pericol de deranjare a procesului, datorită aglomerării materialului.

2. Prăjirea în strat fluidizat se poate realiza cu productivităţi diferite, în funcţie de modul cum se introduce şarja:

— 13,7 t/m²/24 h în cazul prăjirii amestecurilor de concentrate sulfuroase fără fondanţi;
— 17,5—20 t/m²/24 h în cazul prăjirii concentratelor sulfuroase nepeletizate în amestec cu fondanţi;
— 23—34 t/m²/24 h în cazul prăjirii concentratelor sulfuroase peletizate în amestec cu fondanţi.

3. La productivităţile arătate, cantitatea de material prăjit colectat în ciclon este mare, indiferent dacă prăjirea se face cu material sub formă de praf sau pelete (circa 70—80% din totalul materialului prăjit).

4. La productivităţi mai coborîte (7—8,5 t/m²/24h), deci la viteze mai mici ale aerului în cuptor, cantitatea de material prăjit colectat în ciclon scade pînă la 40—60% din totalul materialului prăjit.

5. Obţinerea unui material prăjit la care raportul S/Cu să fie cel necesar operaţiei următoare de topire se realizează, indiferent de compoziţia chimică a materiei prime, prin variaţia cantităţii de aer folosit la prăjire şi prin conducerea procesului cu insuficienţă de aer.

6. În vederea obţinerii unui material prăjit în care raportul S/Cu să fie cel dorit, cantitatea de aer folosit la prăjire va fi cu atît mai mare cu cît conţinutul în cupru al materialului supus prăjirii va fi mai coborît.

7. Din încercările de prăjire efectuate cu insuficienţe de aer pe şarje nepeletizate a rezultat că, pentru obţinerea unui anumit raport S/Cu în prăjit, deci a unui anumit grad de desulfurare, este nevoie de o cantitate de aer mai mică decît cea teoretic necesară rezultată din calcule.

Această diferenţă între aerul necesar rezultat din încercări şi cel teoretic rezultat din calcule se datoreşte volatilizării unei anumite cantităţi de sulf ca sulf elementar şi oxidării unei anumite părţi din fier la oxizi inferiori (Fe_3O_4). Prăjitul a avut 30—40% din fier sub formă de Fe_3O_4. Diferenţa între cantitatea de aer necesară realizată practic şi cea teoretic calculată este de circa 10%.

Această diferenţă (10%) creşte cu cît insuficienţa de aer folosită la prăjire este mai mare şi scade cu cît insuficienţa de aer folosită la prăjire este mai mică, ajungîndu-se ca, la un consum de aer aproape de cel teoretic necesar oxidării totale a materialului, această diferenţă să devină nulă.

Pentru amestecurile folosite în instalaţia experimentală ICECHIM cu conţinuturi în cupru de 12—16% şi în sulf de 33—41%, pe baza încercărilor efectuate, în funcţie de conţinutul în cupru al şarjei şi de raportul S/Cu pe care dorim să-l obţinem în materialul prăjit, se poate stabili exact gradul de desulfurare şi, în funcţie de acesta, cantitatea de aer necesară prăjirii.

8. La prăjirea şarjelor nepeletizate, cantitatea de aer necesară procesului nu este influenţată de prezenţa fondanţilor, consumul de aer stabilit pentru prăjirea amestecului format din concentratele sulfuroase (cupros + piritos) rămîne acelaşi şi în cazul prăjirii acestora o dată cu fondanţii.

9. În cazul prăjirii şarjelor peletizate, cantitatea de aer folosită la prăjire pentru obţinerea unui anumit grad de desulfurare creşte (cu circa 10%) faţă de cantitatea de aer necesară prăjirii acelorași şarje nepeletizate.

Consideraţii tehnico-economice

Analizînd din punct de vedere tehnic şi economic încercările de prăjire efectuate în cele trei variante:

a) cu concentrate sulfuroase (cupros + piritos) fără amestec de fondanţi;

b) cu concentrate sulfuroase (cupros + piritos) nepeletizate cu amestec de fondanţi;

c) cu concentrate sulfuroase (cupros + piritos) peletizate cu amestec de fondanţi,

rezultă următoarele:

1. Varianta (*a*), cu concentrate sulfuroase (cupros + piritos) fără amestec de fondanţi, decurge în bune condiţii la productivităţi de 13—14 t/m²/24 h, fără a fi nevoie de măcinarea fondanţilor (cuarţ + calcar), care vor fi introduşi direct la topire la granulaţia la care se află în uzină.

2. Varianta (*b*), cu concentrate sulfuroase (cupros + piritos) nepeletizate cu amestec de fondanţi, decurge în bune condiţii la productivităţi de 18—20 t/m²/24 h, cu măcinarea fondanţilor de la 100 la 0,2 mm ∅ şi topirea materialului prăjit în cuptor cu vatră, fără alte adaosuri la topire.

3. Varianta (*c*), cu concentrate sulfuroase (cupros + piritos) peletizate cu amestec de fondanţi, decurge în bune condiţii la productivităţi de 25—35 t/m²/24 h, cu măcinarea fondanţilor la 0,1 mm ∅, peletizarea şarjei (pelete cu ∅ de 0,5—5 mm) şi uscarea peletelor obţinute, materialul prăjit rezultat mergînd la topire fără adaosuri.

Din punct de vedere economic, varianta (*a*) are avantajul că nu necesită măcinarea fondanţilor la granulaţia concentratelor, însă are dezavantajul că cere introducerea acestor fondanţi reci, în bulgări mari, direct la topire, ceea ce duce la ridicarea consumului de combustibil la topire şi înrăutăţirea procesului, şarja nefiind omogenă, din cauza prezenţei în amestec a diferiţilor constituenţi la grade foarte diferite de granulozitate.

Varianta (*c*), cu materialul peletizat, prezintă avantajul omogenităţii din punct de vedere fizic şi chimic a materialului prăjit, luat în totalitatea sa, şi avantajul unei productivităţi foarte ridicate (25—35 t/m²/24 h), însă are marele dezavantaj că reclamă măcinarea fondanţilor la dimensiunile concentratelor şi mai ales peletizarea şarjei şi uscarea peletelor obţinute, operaţii care la nivelul cerinţei impuse de proces (pelete cu diametrul cuprins între 0,5—5 mm) sînt foarte costisitoare şi de mică productivitate.

Varianta (*b*), cu materialul amestecat şi nepeletizat, considerăm că este cea mai avantajoasă din punct de vedere economic, datorită faptului că necesită cheltuieli minime (măcinarea fondanţilor la 0,2 mm)

și dă posibilitatea obținerii unui material prăjit omogen din punct de vedere chimic și fizic, la productivități ridicate ale cuptorului de prăjire (18—20 t/m²/24 h), fără a fi nevoie de peletizarea și uscarea peletelor obținute (operații costisitoare și de mică productivitate) și de adaosuri de fondanți reci la topire.

Ținînd seamă de considerațiile de ordin tehnologic pe care le-am semnalat, rezultă că procesul prăjirii în strat fluidizat trebuie să se realizeze pe concentrate cuproase nepeletizate în amestec cu pirite aurifere și fondanți.

Bibliografie

1. Gazarian, L. M. Pirometalurgia cuprului, Moscova, Metallurghizdat, 1949.
2. Cijikov, D. M. Metalurgia metalelor neferoase grele, Moscova, Editura Academiei de Științe a U.R.S.S., 1948.
3. Smirnov, V. I. și Tihonov, A. I. Prăjirea minereurilor și concentratelor cuproase, Sverdlovsk, Metallurghizdat, 1958.
4. Serebrenikova, E. Ia. Prăjirea concentratelor granulate de cupru și a șarjelor în strat fluidizat la o instalație semiindustrială. În: Țvetnîe metallî, nr. 12, dec. 1959, p. 2.
5. Tsvetkov, N. și Relcev, P. Prăjirea concentratelor de cupru în strat fluidizat într-o instalație de concentrare de la Rozensk, Republica Populară Bulgaria.
6. ***, Referat asupra vizitei la uzina « Nord deutsche Raffinerie » Hamburg.
7. Muraci, I. I. În: Îndreptarul metalurgistului asupra metalelor neferoase, Moscova, Metallurghizdat, 1947.
8. ***, Referat asupra vizitei la uzina Pîrdop-Zlatița, R. P. Bulgaria.

C. Firoiu, I. Răducanu și Gh. Hagymaș

OBȚINEREA ELECTROLITICĂ A FLUORULUI ELEMENTAR

Fluorul se află în natură aproape în aceeași cantitate ca și clorul, fiind considerat al 16-lea element ca răspîndire.

Combinațiile fluorului posedă proprietăți foarte importante atît pentru studierea unor probleme științifice cît și pentru scopuri practice.

Fluorul elementar a fost obținut pentru prima oară în anul 1886 de către Moissan [1], prin electroliza la temperatură scăzută a unei soluții de fluorură de potasiu în acid fluorhidric anhidru.

Dezvoltarea chimiei fluorului în perioada de început a avut loc destul de încet, datorită multor greutăți experimentale întîmpinate în acest domeniu. Aceste greutăți au fost provocate mai ales de caracterul puternic agresiv al fluorului și acidului fluorhidric și de pericolul exploziilor și al intoxicărilor.

Anumite perfecționări au fost aduse de Argo și colaboratorii [2] în anul 1919 privind electroliza fluorului la temperaturi ridicate (250°C) și de Lebeau și Damiens [3] în anul 1925 pentru obținerea fluorului la temperaturi medii (100°C).

Pînă în anul 1940 fluorul se obținea în cantități extrem de reduse cu ajutorul unor electrolizori mici, avînd sarcini de cîteva zeci de amperi. Între anii 1940 și 1950, chimia fluorului a cunoscut un progres însemnat, construindu-se electrolizori de la cîteva sute pînă la 2 500 A [9].

În prezent se construiesc electrolizori și mai puternici, ajungînd pînă la 6 000 A [10].

Dezvoltarea pe care a dobîndit-o chimia fluorului în ultimii 20 de ani se explică prin proprietățile extrem de deosebite pe care le au compușii fluorului.

Astfel, există unele combinații cu o foarte mare stabilitate chimică, în timp ce altele au o reactivitate foarte puternică. De asemenea, s-au obținut combinații care se situează printre substanțele cele mai puțin toxice, după cum s-au obținut și combinații foarte toxice.

Fluorul este foarte larg utilizat la fluorurarea substanțelor organice. Într-o măsură mai mică, el este folosit și la fluorurarea substanțelor anorganice. Hidrocarburile complet fluorurate se caracterizează

printr-o stabilitate chimică și termică foarte ridicată. Folosirea acestor hidrocarburi ca lubrifianți va permite construirea unor noi tipuri de mașini care să funcționeze la temperaturi ridicate. În U.R.S.S. s-a și pus la punct obținerea unor uleiuri, unsori și pulberi pe bază de politrifluorcloretilenă (ftorplast-3).

Deosebit de importante sînt materialele plastice cu conținut de fluor, care sînt foarte rezistente la acțiunea celor mai energici agenți corosivi.

Astfel, produsul de polimerizare a tetrafluoretilenei, denumit ftorplast-4 în U.R.S.S. și teflon în S.U.A., rezistă pînă la 250—300°C la acțiunea tuturor substanțelor chimice, cu excepția metalelor alcaline topite.

Fiind un excepțional material anticorosiv, ftorplast-4 se folosește chiar în aparatura de obținere a fluorului.

Agenții frigorifici, cunoscuți sub denumirile comerciale de frigeni și freoni, sînt compuși alifatici fluorurați.

Aceste combinații sînt neinflamabile și inofensive din punct de vedere fiziologic (CF_2CCl_2, $CFCl_3$, $CF_2Cl-CFCl_2$).

Combinații ca $CF_2Cl-CHCl_2$, $C_3F_3Cl_5$ și $C_4F_4Cl_6$ sînt foarte buni agenți de transmisie ai căldurii, caracterizîndu-se prin neinflamabilitate și interval mare între temperatura de solidificare (—85...—140°C) și temperatura de fierbere (70—200°C). Unele combinații organice fluorurate sînt și foarte buni izolatori electrici. Astfel, substanța CF_2Cl_2 are o rezistență la străpungerea electrică de două ori mai mare decît azotul.

Metodele aplicate astăzi pentru obținerea industrială a fluorului sînt exclusiv metode electrochimice.

Electrolitul folosit constă dintr-un amestec de fluorură de potasiu și acid fluorhidric.

Din examinarea diagramei de stare HF—KF s-a constatat că există trei domenii mai importante privind concentrația și temperatura celor doi componenți în limitele cărora sistemul respectiv se află în stare lichidă cu o presiune parțială a HF mai mică de 50 mm col. Hg.

Acestor domenii le corespund următoarele compoziții și temperaturi aproximative:

KF·12HF și —40°C (electroliți de temperaturi joase)
KF·3HF și 70°C (electroliți de temperaturi medii)
KF·HF și 220°C (electroliți de temperaturi înalte).

Aplicații practice au căpătat numai electroliții de temperaturi medii și înalte.

În prezenta lucrare s-a folosit metoda temperaturilor înalte, deoarece aceasta nu necesită în mod obligatoriu acid fluorhidric anhidru pentru prepararea sau regenerarea electrolitului.

Partea experimentală

1. *Pregătirea electrolitului.* Chiar în cazul cel mai simplu, cînd se dispune de electrolit gata preparat (KHF_2), este necesar ca înainte de începerea electrolizei să fie îndepărtată complet umiditatea din el. Îndepărtarea apei, care se găsește întotdeauna în KHF_2 datorită higroscopicității sale ridicate, prin simplă încălzire este o operație destul de greoaie și care se soldează cu mari pierderi de HF.

Metoda cea mai eficace și economică de eliminare a apei este metoda electrolitică. Ea constă în următoarele:

Se topește cantitatea necesară de electrolit în electrolizor și apoi, fără a introduce diafragma acestuia, se începe electroliza. Drept anod poate servi grafitul sau nichelul. Se lucrează cu o intensitate de curent de 3—5 A (5—9 A/dm² densitate anodică), căreia îi corespunde o tensiune de 2,7—3 V, pînă cînd toată apa este descompusă prin electroliză. Îndepărtarea completă a apei este pusă în evidență de ridicarea temperaturii electrolitului la circa 225°C și de degajarea fluorului la anod, a cărui prezență se identifică foarte ușor după mirosul său asemănător cu al clorului și după pocniturile care au loc datorită combinării lui cu hidrogenul rezultat la catod.

De cele mai multe ori, însă, electrolitul se prepară prin amestecarea în proporție echimoleculară a KF cu HF concentrat. În acest caz se obține un electrolit cu un conținut mai ridicat de apă, care se îndepărtează în modul arătat.

Uneori, însă, cînd nu se dispune de acid fluorhidric concentrat, se poate folosi și acid fluorhidric diluat (40% HF), în care caz electrolitul rezultat conține o cantitate foarte mare de apă. Deshidratarea electroliților obținuți în acest mod se poate face destul de bine în condiții de laborator, procedînd în felul următor:

Se toarnă soluția de electrolit într-un vas de cupru și se evaporă pînă cînd se ajunge în jurul temperaturii de 210—220°C.

Din acest moment nu este recomandabil să se mai continue evaporarea, deoarece se produc mari pierderi de HF. În continuare îndepărtarea restului de apă se face prin electroliză, în modul menționat.

Evaporarea apei se poate face și în electrolizor; totuși, pentru a nu-l supune unei corodări intense, este mai bine ca această operație să fie condusă într-un vas separat.

În experiențele efectuate s-au folosit atît electroliți gata preparați în comerț (KHF_2) cît și electroliți preparați în laborator din fluorură de potasiu și acid fluorhidric diluat (40% HF). În ambele cazuri, substanțele întrebuințate au fost pure (pro analisi).

Pentru a preveni apariția efectului anodic s-a mai adăugat electrolitului și 2% fluorură de litiu.

2. *Descrierea și punerea în funcțiune a instalației de electroliză.* Experiențele de obținere a fluorului elementar au fost efectuate cu instalația prezentată în figura 1. Instalația se compune din electrolizorul *1*, încălzit electric, reostatul cu ploturi *4* și reostatul cu cursor *5* pentru reglarea curentului de electroliză, sursa de curent continuu *6* și cîte un ampermetru și voltmetru pentru măsurarea curentului de electroliză. Pentru răcirea fluorului rezultat, electrolizorul este prevăzut cu răcitorul *3*. Reglarea curentului de încălzire a electrolizorului se realizează cu ajutorul autotransformatorului *7*.

Prin oprirea din funcționare a electrolizorului, gazele rămase în el, amestecîndu-se cu oxigenul din aer, pot provoca explozii la repunerea în funcțiune

a acestuia. De aceea, pentru a preveni aceste explozii, întotdeauna înainte de a începe din nou electroliza s-a trecut prin instalație cel puțin 30 min un curent de azot purificat, racordînd electrolizorul la sursa de azot prin intermediul țevii *2*.

Măsurarea temperaturii electrolitului în timpul lucrului s-a făcut cu ajutorul unui termocuplu Cu-constantan *8*, cu o precizie de $\pm 2°C$.

Datorită acțiunii foarte nocive a fluorului și a acidului fluorhidric asupra organismului, electrolizorul și răcitorul de gaze au fost montate într-o nișă cu ventilație puternică.

Modul cum este construit electrolizorul se poate vedea în secțiunea prezentată în figura 2.

Cuva de electroliză *2* constă într-un vas cilindric din cupru cu înălțimea de 300 mm, diametrul interior de 70 mm și grosimea peretelui de 3 mm, avînd sudată la partea superioară o rondea de cupru *1*, groasă de 2 mm. La această rondea se leagă polul negativ al sursei de curent continuu, cuva transformîndu-se astfel în catod. Cu ajutorul rezistenței electrice *4*, înfășurată pe un strat de mică *3*, se realizează încălzirea cuvei.

Rezistența electrică este acoperită cu un strat de ciment *5*, gros de circa 5 mm, peste care se află un strat de argilă *6*, de 30 mm grosime. Între mantaua metalică a electrolizorului *8* și stratul de argilă se află căptușeala de azbest *7*. Drept anod s-a folosit o bară de grafit *9* cu diametrul de 13 mm, fixată în diafragma *11*. Diafragma constă dintr-o țeavă de cupru cu diametrul interior de 42 mm și grosimea peretelui de 2 mm, avînd la partea inferioară găurile *20* cu diametrul de 5 mm pe o înălțime de 20 mm. Prin aceste găuri se realizează circulația electrolitului în timpul lucrului. Pentru a preveni scurtcircuitarea diafragmei cu cuva de electroliză de către bucățelele de grafit desprinse din anod, diafragma este prevăzută cu un capac *22*, prins rigid cu niturile de cupru *21*.

Fluorul degajat la anod este prins în interiorul diafragmei și din aceasta, prin țeava laterală de cupru *16*, cu diametrul interior de 10 mm, este îndreptat la locul de utilizare.

Se menționează că diafragma descrisă în literatura de specialitate pentru acest gen de electrolizor a fost modificată de autori în forma arătată în figura 2.

Lucrîndu-se cu diafragma indicată de literatura de specialitate, electroliza este însoțită de explozii frecvente în spațiul catodic și împroșcare de electrolit în atmosferă. În urma unor numeroase încercări s-a constatat că exploziile se datorau aprinderii unui amestec de hidrogen și aer de către fluorul gazos provenit din spațiul anodic. Accesul fluorului în spațiul catodic nu putea avea loc decît prin găurile practicate în pereții diafragmei pe o înălțime prea mare (160 mm).

Prin perforarea diafragmei pe o înălțime de numai 20 mm de la partea inferioară, exploziile nu au mai avut loc în tot restul experiențelor. Suprafața totală a găurilor de aproximativ 14 cm^2 este suficientă pentru a asigura o circulație normală a electrolitului în timpul electrolizei. În aceste condiții, partea inferioară a anodului se află cu circa 10 mm mai sus de ultimul rînd de găuri.

O altă îmbunătățire se referă la fixarea anodului de grafit în diafragmă. Ansamblul diafragmă-anod trebuie să îndeplinească patru condiții de bază:

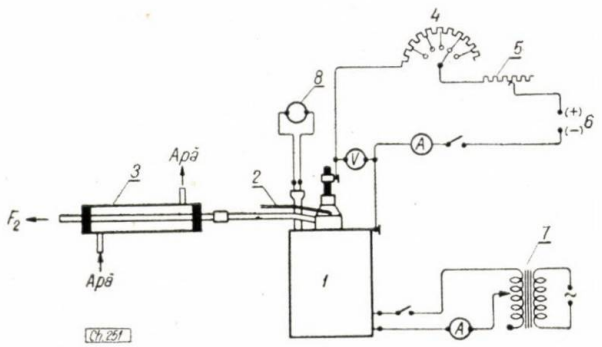


Fig. 1. Schema instalației pentru obținerea electrolitică a fluorului:

1 — electrolizor; *2* — țeavă pentru introducerea azotului; *3* — răcitor; *4* — reostat cu ploturi; *5* — reostat cu cursor; *6* — sursa de curent continuu; *7* — autotransformator; 8 — termocuplu; *A* — ampermetru; *V* — voltmetru.

anodul trebuie să fie în poziție rigidă, să fie realizată o foarte bună etanșeitate la locul de fixare, anodul să fie izolat din punct de vedere electric de diafragmă și materialul folosit pentru fixare să fie rezistent la acțiunea chimică a fluorului și a acidului fluorhidric.

În literatura de specialitate sînt indicate trei substanțe care au fost folosite pînă în prezent în acest

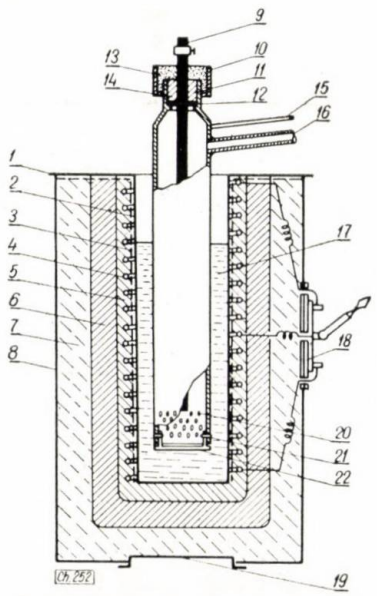


Fig. 2. Secțiunea electrolizorului pentru obținerea fluorului:

1 — rondea de cupru sudată la corpul electrolizorului; *2* — rezervor pentru electrolit; *3* — strat de mică; *4* — rezistență electrolitică; *5* — strat de ciment; *6* — strat de argilă calcinată și nisip; *7* — izolație de azbest; *8* — manta din tablă de aluminiu; *9* — anod de grafit; *10* — piesă circulară pentru fixarea chitului; *11* — diafragmă din cupru; *12* — rondea din ftorplast-4; *13* — chit de miniu de plumb și glicerină; *14* — ciment; *15* — țeavă pentru introducerea azotului purificat; *16* — țeavă pentru evacuarea fluorului; *17* — electrolit; *18* — întrerupător dublu; *19* — capacul mantalei din aluminiu; *20* — orificii practicate în diafragmă; *21* — nituri din cupru; *22* — capacul diafragmei.

scop, și anume: fluorina, cimentul și în ultimul timp ftorplastul-4 (teflonul).

Neavînd la dispoziție ftorplast-4 sub formă de pulbere, s-a întrebuințat ca substanță de fixare cimentul. Folosind însă acest material, s-a constatat că etanșeitatea lasă mult de dorit, datorită contractării

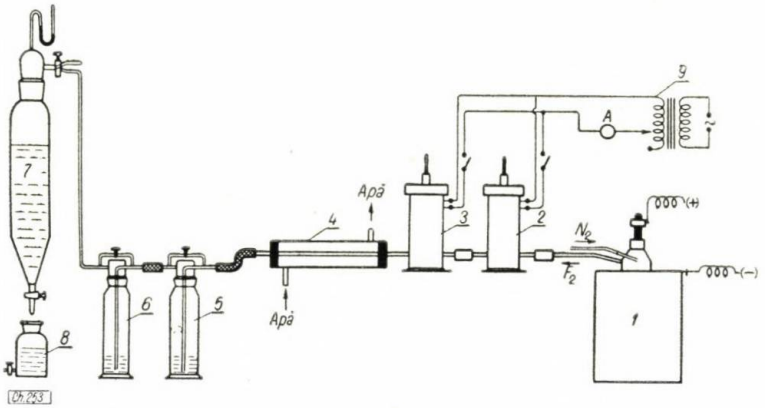


Fig. 3. Schema instalației pentru determinarea randamentului de curent la obținerea electrolitică a fluorului:

1 — electrolizor; *2* — reactor pentru reținerea HF; *3* — reactor pentru substituția clorului cu fluor; *4* — răcitor; *5, 6* — vase de reacție; *7* — vas pentru crearea depresiunii; *8* — vas colector; *9* — autotransformator; *A* — ampermetru.

și fisurării masei de ciment. Acest neajuns a fost înlăturat, adoptîndu-se următoarea soluție originală, care a dat rezultate foarte bune:

În partea superioară a diafragmei *11* se plasează o rondea de ftorplast-4 *12*, prin care trece anodul de grafit, iar în spațiul liber *14* se toarnă ciment. După priză se introduce gulerul de oțel *10* și apoi se toarnă o pastă de miniu de plumb cu glicerină. Priza miniului de plumb se realizează foarte repede, prin încălzirea gulerului la 250—300°C, cînd toată glicerina este îndepărtată.

Diafragma este ținută concentric în cuvă în timpul electrolizei cu ajutorul unei cleme montate pe un stativ. Distanța dintre fundul cuvei și partea inferioară a diafragmei nu trebuie să fie prea mică, pentru a se evita scurtcircuitările (minimum 10 mm).

Punerea în funcțiune a electrolizorului se face în felul următor: electrolitul pregătit în modul arătat se toarnă în electrolizorul gata încălzit (cînd electrolitul este pregătit în vas separat), în așa fel încît nivelul lui să fie cu circa 7 cm mai jos decît bordura cuvei, pentru a avea unde să se ridice electrolitul în cazul unor fluctuații mari de presiune în interiorul diafragmei. Urmează apoi trecerea curentului de azot purificat prin toată instalația pentru evacuarea aerului, reglîndu-se în același timp și încălzirea electrolizorului în vederea obținerii unui regim termic stabil la temperatura dorită. După aceste operații pregătitoare se poate începe electroliza pentru obținerea fluorului.

3. *Efectuarea experiențelor.* Prin experiențele efectuate s-a urmărit determinarea randamentului de curent și a compoziției gazului de electroliză.

a) Determinarea randamentului de curent s-a făcut pentru temperaturile de electroliză 250 și 270°C la diferite densități de curent. Instalația folosită în acest scop este prezentată schematic în figura 3.

Gazul din spațiul anodic al electrolizorului este trecut mai întîi prin reactorul *2*, încărcat cu pastile de NaF. La temperatura de 100—110°C, la care este încălzit acest reactor, are loc reacția acidului fluorhidric, evaporat din electrolit cu NaF, cu formarea de fluorură acidă de sodiu. În continuare, gazul purificat de acid fluorhidric intră într-un alt reactor, *3*, de aceeași construcție, în care se află o umplutură de NaCl.

În acest reactor, încălzit la circa 120°C, are loc reacția de punere în libertate a clorului din NaCl de către fluor, conform formulei:

$$2NaCl + F_2 \rightarrow 2NaF + Cl_2.$$

Clorul rezultat, împreună cu restul de gaze, este răcit în răcitorul *4* și apoi trecut prin două vase de reacție, *5* și *6*, care conțin fiecare cîte 40 ml soluție NaOH 2*n* pentru reținerea cantitativă a clorului sub formă de hipoclorit de sodiu.

Conținutul celor două vase de reacție este folosit apoi pentru determinarea clorului prin metoda obișnuită, cu iodură de potasiu și tiosulfat de sodiu în mediu de acid acetic.

Pentru toate determinările s-a lăsat să treacă prin instalație timp de 5 min gazul brut din electrolizor.

Din cantitatea de clor determinată experimental se calculează foarte ușor apoi cantitatea de fluor existentă în gazul de electroliză.

Cunoscînd cantitatea de fluor obținută după 5 min de electroliză și știind că 26,8 Ah descarcă teoretic la anod 19 g F_2, se calculează final randamentul de curent.

Pentru ca în instalație să nu se creeze o cît de mică suprapresiune, și prin aceasta să aibă loc pierderi de fluor prin eventualele neetanșeități, gazul din electrolizor a fost tras prin instalație cu ajutorul vasului 7, creîndu-se o foarte ușoară depresiune (circa 2—3 mm C.A.).

Din examinarea rezultatelor experimentale prezentate în tabela 1 se constată următoarele:

— Randamentul de curent, la o temperatură dată, crește cu densitatea de curent anodică pînă se atinge un maxim.

— La temperatura de 250°C, temperatură folosită curent în practică, randamentul maxim a fost atins în intervalul 11—13 A.

— Randamentul de curent scade cu temperatura pentru aceleași densități de curent.

— Căderea de tensiune catod-diafragmă crește în mai mare măsură cu densitatea de curent în comparație cu căderea de tensiune anod-diafragmă.

Este de remarcat că randamentul de curent maxim corespunde acelei densități de curent pentru care cele două căderi de tensiune sînt egale.

Avînd în vedere că peste circa 270°C are loc o descompunere accentuată a electrolitului, şi deci o evaporare intensă a acidului fluorhidric, este recomandabil ca electroliza să nu fie condusă peste 270°C.

Se precizează că densităţile de curent trecute în tabela 1 sînt calculate aproximativ, deoarece nu se poate şti care este adevărata suprafaţă a anodului cufundată în electrolit din cauza denivelării acestuia, provocată de presiunea gazului rezultat. Necunoscînd aceste suprafeţe, densităţile de curent au fost calculate pe baza suprafeţei anodului umectat de electrolit înainte de începerea electrolizei (0,57 dm^2).

b) Determinarea compoziţiei gazului de electroliză s-a făcut cu instalaţia prezentată în figura 4.

În principiu, instalaţia se compune din aceleaşi aparate folosite la determinarea randamentului plus o biuretă de luat probe şi instalaţia de purificat azotul.

Proba de gaz se ia cu ajutorul biuretei *7*, confecţionată din ţeavă de cupru cu diametrul interior de 30 mm şi prevăzută cu două robinete de bronz. Capacitatea biuretei este de 0,375 dm^3.

Instalaţia de purificat, aceeaşi care se foloseşte şi la evacuarea aerului din instalaţia de electroliză înainte de punerea în funcţiune a acesteia, se compune din gazometrul *2*, cuptorul electric *3*, în interiorul căruia este plasată o ţeavă de sticlă umplută cu şpan de cupru, pentru reţinerea celei mai mari părţi de oxigen din azot la temperatura de 500°C, vasul spălător *4*, conţinînd soluţie de pirogalol pentru reţinerea urmelor de oxigen, vasul spălător *5* cu acid sulfuric concentrat şi tubul *6* umplut cu silicagel, ambele pentru reţinerea vaporilor de apă.

Trecerea gazului de fluor din biureta *7* prin instalaţia de analiză s-a făcut creîndu-se în aceasta un vacuum de circa 30 mm C.A. cu ajutorul vasului *13*. Această depresiune este menţinută constantă prin reglarea debitului de azot purificat cu ajutorul gazometrului *2*.

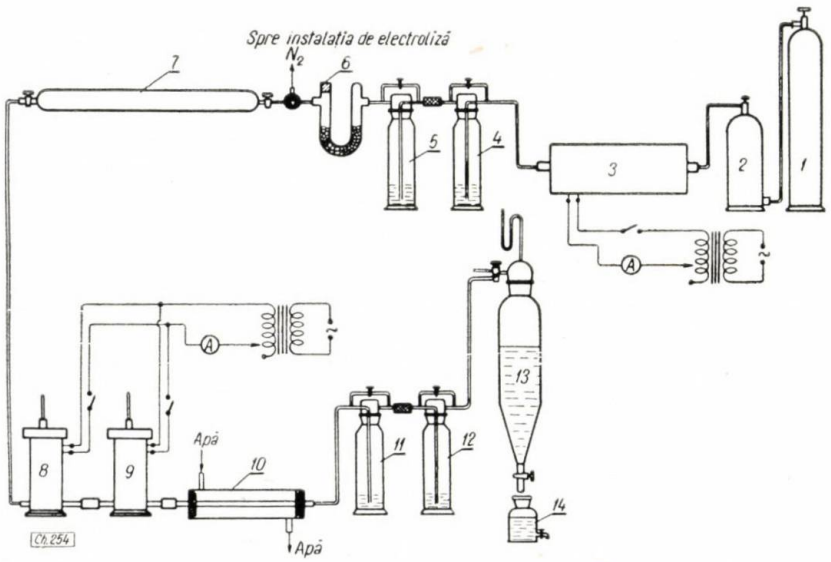


Fig. 4. Schema instalaţiei pentru determinarea compoziţiei fluorului brut rezultat la electroliză:

1 — bombă de azot; *2* — gazometru; *3* — cuptor electric cu şpan de cupru; *4* — spălător cu soluţie de pirogalol; *5* — spălător cu H_2SO_4 conc.; *6* — tub cu silicagel; *7* — biuretă pentru luat probe; *8* — reactor pentru reţinerea HF; *9* — reactor pentru substituirea clorului cu fluor; *10* — răcitor; *11* şi *12* — vase de reacţie; *13* — vas pentru crearea depresiunii; *14* — vas colector; *A* — ampermetru.

Această operaţie durează circa două ore, timp în care fluorul şi acidul fluorhidric au reacţionat în întregime cu NaCl şi, respectiv, NaF.

Au fost analizate probe de gaz luate în intervalul de intensitate 7—14 A şi temperatura de 250°C.

Tabela 1

REZULTATE EXPERIMENTALE LA OBŢINEREA ELECTROLITICĂ A FLUORULUI

Numărul curent	Temperatura de lucru a electrolizorului, °C	250						270				
1	Intensitatea curentului, A	5	7	9	11	13	15	7	9	11	13	15
2	Densitatea de curent anodică (aprox.), A/dm^2	8,8	12,2	15,8	19,2	22,8	26,3	12,2	15,8	19,2	22,8	26,3
3	Tensiunea la bornele electrolizorului, V	9,6	11,2	12,5	13,8	15,0	16,5	9,4	11,0	12,5	13,8	15,0
4	Tensiunea anod-diafragmă, V	6,3	6,5	6,7	6,9	7,1	7,3	6,8	7,1	7,3	7,6	7,8
5	Tensiunea catod-diafragmă, V	3,3	4,7	5,8	6,9	7,9	9,2	2,6	3,9	5,2	6,2	7,2
6	Randamentul de curent, %	32	68	73	86	85	82	50	53	67	71	79

Determinarea fluorului în probele de gaz s-a făcut în același mod ca și determinarea randamentului de curent.

Probele pentru analiză au fost luate de fiecare dată după aproximativ două ore de la pornirea electrolizei, pentru a conta pe un gaz cu compoziția constantă în timp, în condițiile respective de lucru.

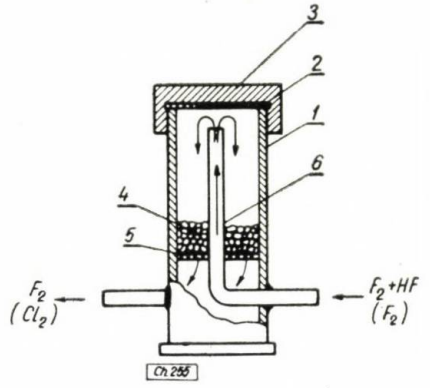


Fig. 5. Secțiunea reactorului:
1 — corpul reactorului; *2* — garnitură din ftorplast-4; *3* — capac cu filet (piuliță); *4* — fluorură de sodiu, respectiv clorură de sodiu; *5* — rondea de cupru; *6* — țeavă pentru introducerea gazului.

Conținutul de fluor în gazul brut variază de la 75% F_2 pentru curentul de 7 A pînă la 90% F_2 pentru intensitățile 11—13 A. Acidul fluorhidric se determină prin descompunerea la rece a pastilelor de fluorură de sodiu cu o soluție neutră de azotat de potasiu și titrarea ulterioară cu o soluție de NaOH 0,1 *n*.

Conținutul de acid fluorhidric a variat între limitele 5—15% HF. Restul de circa 2% din cantitățile de gaze analizate conține mai ales oxigen și gaze inerte.

Atît instalația pentru determinarea randamentului de curent cît și cea pentru determinarea compoziției gazului de electroliză au fost concepute de autori pe baza cîtorva indicații de principiu foarte sumare din literatura de specialitate.

Reactorul pentru reținerea HF și obținerea Cl_2 din cele două instalații este o realizare originală, care a dat rezultate bune.

Aceste reactoare constau într-un cilindru de cupru *1*, înalt de 180 mm și cu diametrul interior de 30 mm, prevăzut cu o piuliță, tot din cupru, *3*, care servește de capac după introducerea substanței reactive (fig. 5).

Gazul de analizat este adus prin țeava de cupru *6*, cu diametrul interior de 10 mm. La o treime din înălțimea reactorului este fixată o rondea de cupru *5*, groasă de 1 mm, perforată cu foarte multe găuri cu diametrul de 1 mm. Pe această rondea se așază substanța care reacționează cu HF și respectiv cu F_2.

Pentru a realiza o bună etanșare a aparatului, mai ales că cuprul este atacat într-o oarecare măsură de gazul de analizat, se folosește o garnitură de ftorplast-4, *2*, care rezistă foarte bine din punct de vedere chimic și mecanic.

În exterior, reactorul este prevăzut cu o rezistență electrică pentru încălzire, montată pe un strat de mică. Drept izolație termică s-a folosit șnur de azbest, așezat în două straturi, și totul apoi a fost îmbrăcat în carton de azbest.

Cu fluorul obținut din electroliză, după îndepărtarea prealabilă a acidului fluorhidric, au fost efectuate fluorurări de pulberi de cobalt în vederea obținerii trifluorurii de cobalt, folosită ca agent de fluorurare în chimia organică.

Rezultatele experimentale, care au un caracter orientativ, arată posibilitatea obținerii CoF_3 prin acțiunea directă a fluorului asupra cobaltului metalic la temperatură ridicată (450—500°C).

Concluzii

Din expunerea rezultatelor experimentale de laborator se constată următoarele:

— Randamentul de curent crește cu densitatea de curent anodică pînă se atinge un maxim.

— Puritatea gazului de fluor, de asemenea, atinge un maxim cu creșterea densității de curent anodice.

— Condițiile optime pentru obținerea fluorului sînt:

- intensitatea de curent: 11—13 A (16—20 A/dm²);
- temperatura de lucru: 250°C;
- tensiunea la borne: 14—16 V.

Lucrarea conține unele contribuții originale, și anume: îmbunătățirea din punct de vedere constructiv a diafragmei electrolizorului și elaborarea instalațiilor de determinare a randamentului de curent și a compoziției fluorului brut.

Laboratorul de electrochimie
Institutul politehnic-București

Bibliografie

1. Moissan, H. În: Compt. rend. **102,** 1886, p. 1543.
2. Argo, W., Mathers, F., Humiston, B. și Anderson, C. În: Trans. electrochem. Soc. **36,** 1919, p. 335.
3. Lebeau, P. și Damiens, A. În: Compt. rend. **181,** 1925, p. 917.
4. Ftor i evo soedinenia, sub redacția lui J. H. Simons, I.L. vol. I. Moscova, 1953; vol. II, Moscova, 1956.
5. Riss, I., Himia ftora i evo neorganiceskih soedinenii, Goshimizdat, Moscova, 1953.
6. Emeléus, H. În: Endeavour, nr. 10, oct. 1948, p. 141.
7. Ioffe, S. În: Him. prom. **15,** 1952, p. 303.
8. Fischer, I. Capitolul «Die organischen Fluorverbindungen» În: Tödt, F. «Korrosion und Korrosionschutz», Berlin, 1954.
9. Himia ftora. În: Sbornik nr. 1, sub redacția lui I. L. Knunianț, I.L. Moscova, 1948, p. 203—248.
10. Vavalidis, S., Cable, R., Henderson, W. și Powel, C. În: Ind. Eng. Chem. **50,** 1958, p. 178; Dykstra, I., Thompson, B. și Paris, S. În: Ind. Eng. Chem. **50,** 1958, p. 181.
11. Schumb, W., Young, R. și Radimer, K. În: Ind. Eng. Chem. **39,** 1947, p. 244; Pinkston, J. În: Ind. Eng. Chem. **39,** 1947, p. 255.
12. Grady, T., Thad, D. ș.a. În: Ind. Eng. Chem. **50,** 1958, p. 1525.
13. Latimer, W. Okislitelnoe sostoianie elementov i ih potențialî v vodnîh rastvorah, I.L. Moscova, 1954.
14. Simons, J., Frances, H., ș.a. În: Trans. Electrochem. Soc. **95,** 1949, p. 47.
15. Burdon, J., Farazmand, I. ș.a. În: J. Chem. Soc. 1957, p. 2574.
16. Filzsismmons, V. și Zisman, W. În: Ind. Eng. Chem. **50,** 1958, p. 781.
17. Klinov, I. În: Him. nauka i prom. **3,** 1958, p. 492.
18. Schumb, W. În: Ind. Eng. Chem. **39,** 1947, p. 421.
19. Skliarenko, S. În: Him. nauka i prom. **3,** 1958, p. 455.
20. Fowler, R., Burford, W., ș.a. În: Ind. Eng. Chem. **39,** 1947, p. 292, citat după: Himia ftora, Sbornik nr. 1, sub redacția lui I. L. Knunianț, I.L., Izdatinlit, Moscova, 1948.
21. Blajenova, A. N., Ilinskaia, A. A. și Rapaport, F. M. Analiza gazelor în industria chimică, Editura tehnică, București, 1957.
22. Hagymaș, Gh. și Firoiu, C. Despre realizările mai importante din chimia fluorului. În: Buletinul Institutului politehnic-București, **21,** aprilie—iunie, 1959.

Leferditva
1594 V3/63

Cercetări asupra răcirii în strat fluidizat a azotatului de amoniu granulat

I. Curievici și D. Peretz

Îngrășămintele minerale granulate, ca azotatul de amoniu, nitrocalcarul, ureea ș.a., ies din instalațiile de granulare la temperatura de 60—80°C. Experiența arată că ele nu pot fi depozitate la această temperatură deoarece se aglomerează; pentru evitarea aglomerării, este necesar ca granulele să aibă la intrarea în depozit o temperatură de 30—40°C. Această răcire a îngrășămintelor granulate se efectuează astăzi în tamburi rotativi cu ajutorul aerului, care circulă în contracurent cu materialul supus răcirii.

În 1956, S. Hardouin [1] a propus răcirea îngrășămintelor granulate pînă la temperatura de depozitare în strat fluidizat. În lucrarea sa experimentală se dau indicații sumare asupra rezultatelor obținute, utilizîndu-se în acest scop o coloană de laborator cu diametrul de 60 mm; la o înălțime a stratului dilatat de 1 100 mm și la un raport între greutatea granulelor prelucrate și cea a aerului de răcire apropiat de unitate s-a obținut o răcire a granulelor de la 60°C la 25—35°C.

Problema a fost studiată sub diferite aspecte în U.R.S.S. de către E. A. Kazakova, N. V. Mașcereakov și N. N. Artemieva [2]. Ulterior, la Congresul de fluidizare de la Praga din mai 1961, E. A. Kazakova a comunicat că în U.R.S.S. s-a proiectat o instalație industrială de mare capacitate pentru răcirea în strat fluidizat a îngrășămintelor azotoase granulate. Procedeul a fost aplicat industrial și în Anglia [3].

Avantajele răcirii granulelor de îngrășăminte minerale în strat fluidizat sînt evidente. Comparativ cu sistemul răcirii în tamburi rotativi, investițiile sînt considerabil mai mici (cu 95% după E. A. Kazakova), gabaritul este mult redus, posibilitățile de automatizare sînt mai bune, condițiile de exploatare sînt mai favorabile. Soluția aceasta prezintă astfel un mare interes și pentru industria noastră chimică, atît în legătură cu răcirea îngrășămintelor minerale cît și a altor materiale granulate.

În lucrarea [2] s-a studiat răcirea în strat fluidizat a granulelor de azotat de amoniu și de uree. Experiențele de laborator au fost efectuate în regim discontinuu. Pentru studiul răcirii granulelor în regim continuu s-a lucrat pe o instalație semiindustrială, în condițiile existente la o fabrică de îngrășăminte azotoase din U.R.S.S., fără a se putea menține constanți în cursul unei determinări unii parametri, ca temperatura materialului la intrarea în coloana de fluidizare și temperatura aerului de răcire. De altfel, verificarea bilanțurilor termice la experiențele redate în tabela 2, lucrarea [2], pune în evidență, în unele cazuri, neconcordanțe apreciabile. Această cale de experimentare a fost adoptată, probabil, din cauza dificultăților legate de încălzirea uniformă a granulelor de îngrășăminte azotoase în condițiile de laborator (în sistemele obișnuite de încălzire apar supraîncălziri locale, care duc la compactizări) și de circularea lor la debite constante prin tubulura de laborator.

În lucrarea de față se expun rezultatele de interes practic imediat obținute la studierea aceleiași probleme într-o instalație de laborator în regim continuu, materialul experimentat fiind azotatul de amoniu granulat. Pe lîngă posibilitatea menținerii constante a parametrilor și a modificării lor după dorință, realizarea instalației continue de laborator permite și o apreciere mai exactă a dificultăților care pot să apară în procesul de circulație a materialului granulat. Rezultatele obținute pe această cale, mai riguroasă, confirmă în general datele experimentale din [2]; corelarea lor printr-o ecuație generalizată de bilanț termic a permis în final construirea unei diagrame de calcul care răspunde tuturor cerințelor inginerului proiectant.

Schema instalației experimentale este redată în figura 1. Materialul granulat a fost în prealabil încălzit la 60—77°C în coloana de fluidizare C_{f_1}, pentru a asigura încălzirea uniformă a acestuia, și apoi răcit în coloana de fluidizare C_{f_2}. Alimentarea coloanelor cu material granulat s-a efectuat cu ajutorul alimentatoarelor cu taler T_1 și T_2, care, împreună cu alimentatorul T_3, au asigurat debite

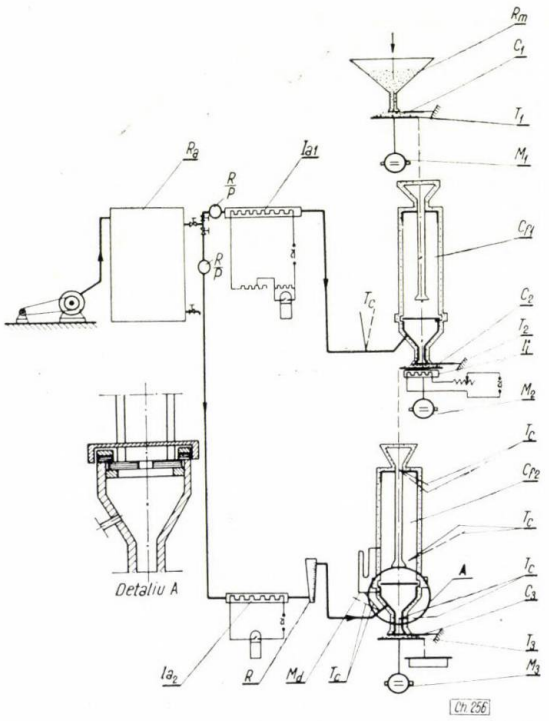


Fig. 1. Schema de ansamblu a instalației de fluidizare în regim continuu pentru materiale granulate, tip laborator:

C_1, C_2, C_3 — cuțite de atac; C_{f_1}, C_{f_2} — coloane de fluidizare; Ia_1, Ia_2 — încălzitoare electrice de aer; I_i — încălzitor electric inelar; M_1, M_2, M_3 — motoare electrice cu turație variabilă; M_d — manometru diferențial; R — rotametru; R_a — vas-tampon pentru aer; R_m — rezervor de material; T_1, T_2, T_3 — alimentatoare cu talere; T_c — termocupluri.

constante de material la diverse înălțimi ale stratului. Reglarea alimentării s-a realizat variind turațiile motoarelor de curent continuu M_1, M_2, M_3 și deplasînd cuțitele de atac C_1, C_2, C_3. Aerul necesar coloanei C_{f_1} a fost încălzit cu ajutorul unei rezistențe electrice Ia_1, prevăzută cu un regulator electric de temperatură cu două poziții. În mod asemănător s-a asigurat și temperatura constantă a aerului de răcire pentru coloana C_{f_2}. Debitele de aer au fost măsurate cu rotametre. Presiunea aerului a fost menținută constantă prin regulatoare directe de presiune. Pentru o încălzire suplimentară, de compensare a materialului de pe alimentatorul T_2, s-a utilizat un încălzitor electric inelar I_i. Temperaturile de intrare și ieșire a aerului în coloanele de fluidizare, precum și cele ale materialului au fost măsurate cu termocupluri adecvate. Coloanele au fost izolate termic.

Principalele dimensiuni ale coloanelor au fost: diametrul interior de 70 mm, înălțimea de 500 mm, diametrul talerelor de 140 mm. S-au utilizat plăci poroase avînd caracteristica 180.

Condițiile de lucru au fost următoarele:

— dimensiunile granulelor: 1,5—2 mm și 2—3 mm;
— temperatura granulelor supuse răcirii: 60—77°C;
— temperatura aerului de răcire: 14—25°C;
— înălțimea stratului de material în coloana de răcire: 50, 100, 150 mm;
— debitul de material prelucrat: 1,5—5,5 kg/h;
— consumul specific de aer: $1-6\ \frac{\text{Nm}^3\ \text{aer}}{\text{kg material}}$.

Determinările s-au efectuat, de fiecare dată, după aducerea întregii instalații în regim hidraulic și termic staționare.

Principalele rezultate de importanță practică care s-au obținut cu ajutorul instalației de laborator descrise sînt următoarele:

a) Viteza minimă de fluidizare pentru granulele de azotat de amoniu cu diametrul de 1,5—3 mm este de ~ 0,5 m/s. Viteza maximă de fluidizare trebuie limitată la 0,8 m/s, deoarece la viteze mai mari crește considerabil uzura materialului și, prin aceasta, antrenarea de praf în curentul de aer care iese din coloană, precum și în curentul de material răcit.

b) Variația înălțimii stratului între 50—150 mm nu aduce o oscilație apreciabilă a intensității procesului de schimb de căldură, deoarece, așa cum s-a arătat, de pildă, în lucrarea [4], transferul de căldură are loc în principal într-o zonă îngustă, deasupra plăcii de distribuție a aerului. În principiu, s-ar putea lucra cu o înălțime de strat de 50 mm, așa cum s-a propus în [2]. Cu toate acestea, pentru coloana industrială de secțiune mare se poate recomanda o înălțime de strat de 100 mm, spre a evita eventuala descoperire a plăcii de distribuție. De altfel, problema înălțimii stratului, considerată din acest punct de vedere (al descoperirii plăcii), poate fi rezolvată cu ușurință în condițiile de exploatare. Pentru proiectare este suficient să se prevadă o cădere de presiune în strat, corespunzătoare unei înălțimi de 100 mm a acestuia.

c) Efectul de răcire realizat în diferite condiții de lucru se poate vedea din tabela 1, care cuprinde o parte din rezultatele experiențelor efectuate.

După cum se poate constata, materialul cu temperatura inițială de circa 60—80°C poate fi răcit, prin alegerea convenabilă a raportului aer-material, pînă la 30—40°C, la temperaturi ale aerului de răcire cuprinse între 15 și 25°C.

d) Dacă se compară temperaturile materialului și ale aerului la ieșirea din coloană, se observă imediat că la înălțimi ale stratului de 50—150 mm temperatura de ieșire a aerului este cu 2—4 grade mai mare decît a materialului. Această observație a fost făcută și în lucrarea [2]. Deși în unele experiențe astfel de diferențe de temperatură erau de 4—5 grade, se poate lua ca medie o valoare de 3 grade.

Pe de altă parte, verificarea bilanțului termic arată că, în condițiile obișnuite de izolare termică a coloanei de răcire, circa 5% din căldura cedată de granule se transmite prin pereții coloanei mediului ambiant.

Pe baza celor menționate, în limita experiențelor noastre, ecuația bilanțului termic al coloanei de răcire poate fi scrisă astfel:

$$0{,}95 \cdot G_{\text{mat}} \cdot c_{\text{mat}} (t_{i\,\text{mat}} - t_x) = G_{\text{aer}} \cdot c_{p\,\text{aer}} (t_x + 3 - t_{i\,\text{aer}}), \quad (1)$$

în care:

G_{mat} este debitul de material, $\frac{kg}{m^2 \cdot h}$;

G_{aer} — debitul de aer, $\frac{kg}{m^2 \cdot h}$;

c_{mat} — căldura specifică a materialului, $\frac{kcal}{kg \cdot grad}$;

$c_{p\ aer}$ — căldura specifică la presiunea constantă a aerului, $\frac{kcal}{kg \cdot grad}$;

$t_{i\ mat}$ — temperatura materialului la intrarea în coloană, °C ;

$t_{i\ aer}$ — temperatura aerului la intrarea în coloană, °C ;

t_x — temperatura materialului la ieșirea din coloană, °C.

Introducînd în ecuația (1) valorile căldurilor specifice pentru material și aer, obținem:

$$\frac{G_{aer}}{G_{mat}} = 0{,}166\ \frac{t_{i\ mat} - t_x}{t_x + 3 - t_{i\ aer}} \qquad (2)$$

sau și

$$D_s = \frac{D_{aer}}{G_{mat}} = 0{,}128\ \frac{t_{i\ mat} - t_x}{t_x + 3 - t_{i\ aer}}, \qquad (3)$$

în care:

D_{aer} este debitul de aer, $\frac{Nm^3}{m^2 \cdot h}$.

Tabela 1

Nr. crt. I	Diametrul granulelor, mm II	Înălțimea stratului h, mm III	Temperatura intrării aerului $t_{i\ aer}$, °C IV	Temperatura intrării materialului $t_{i\ mat}$, °C V	Debitul materialului G_{mat}, $\frac{kg\ mat}{m^2 \cdot h}$ VI	Debitul aerului G_{aer}, $\frac{kg\ aer}{m^2 \cdot h}$ VII	Consumul specific D_s, $\frac{Nm^3\ aer}{kg\ mat}$ VIII	Temperatura ieșirii materialului $t_{e\ mat}$, °C IX	Temperatura ieșirii aerului $t_{e\ aer}$, °C X
1	1,5—2	50	24	67,1	903	2 360	2,02	39	41
2	1,5—2	50	21	70	924	3 270	2,73	34,5	38
3	1,5—2	50	14	75	905	2 435	2,08	36	38,5
4	1,5—2	100	20	73,4	761	1 720	1,75	40,5	43
5	1,5—2	100	21	72	1 080	2 110	1,51	43	46
6	1,5—2	100	25	65	516	2 845	4,26	32	35
7	1,5—2	150	21,5	64,7	631	1 550	1,90	37	41
8	1,5—2	150	14,5	75	1 370	3 245	1,83	37	41
9	2—3	50	17	75,5	795	2 860	2,78	34	36
10	2—3	50	19,3	69,5	610	3 180	3,84	30	32,5
11	2—3	50	19	66,8	855	2 670	2,42	33,8	37
12	2—3	100	15	65	1 600	3 200	1,55	36	39,5
13	2—3	100	25	72,5	1 105	3 230	2,26	40	43,5
14	2—3	100	25	77,4	730	2 980	3,15	38	41
15	2—3	150	25	63,5	450	2 880	4,95	30	34

Ecuaţia (3) permite să se introducă, în locul debitului de aer, viteza fictivă de fluidizare. Considerînd ca temperatură medie de ieşire a aerului din coloană temperatura de 40°C, ecuaţia (3) devine:

$$\frac{w}{G_{mat}} = 0{,}128 \frac{313}{273 \cdot 3\,600} \cdot \frac{t_{i\,mat} - t_x}{t_x + 3 - t_{i\,aer}} \cdot \quad (4)$$

e) Pe baza ecuaţiilor (3) şi (4) este trasată diagrama din figura 2, care poate fi utilă nu numai în proiectare, ci şi în procesul de exploatare, la variaţia condiţiilor de lucru.

Modul de utilizare a diagramei rezultă din însăşi figura 2.

Deoarece, în condiţiile industriale, coloana de răcire nu trebuie izolată termic, temperatura reală de ieşire a materialului va fi ceva mai mică decît cea rezultată din figura 2.

f) Azotatul de amoniu, pe lîngă faptul că este agresiv, aglomerează uşor la temperaturi de peste 80°C şi înălţimi mari ale straturilor fixe. Pînă la temperaturi de 80°C nu apar nici un fel de dificultăţi în legătură cu placa de distribuţie, şi materialul circulă bine, chiar prin conducte de 3/4''. La temperaturi mai mari, circulaţia nu mai este asigurată.

g) Reglarea înălţimii stratului cu alimentatoare cu talere este foarte precisă şi nu apar stagnări sau aglomerări. Trebuie luate în schimb măsuri riguroase în privinţa materialului de construcţie a talerului şi a cuţitelor de atac.

h) Aşa cum s-a arătat anterior (*b*), efectul de răcire necesar poate fi asigurat la o înălţime a stratului de circa 100 mm, ceea ce este avantajos din punctul de vedere al consumului de energie. Menţinerea înălţimii stratului în jurul acestei valori, în condiţiile de exploatare, implică însă o reglare foarte precisă a alimentării şi evacuării coloanei, reglare care nu poate fi asigurată decît prin introducerea unor dispozitive automate de reglare.

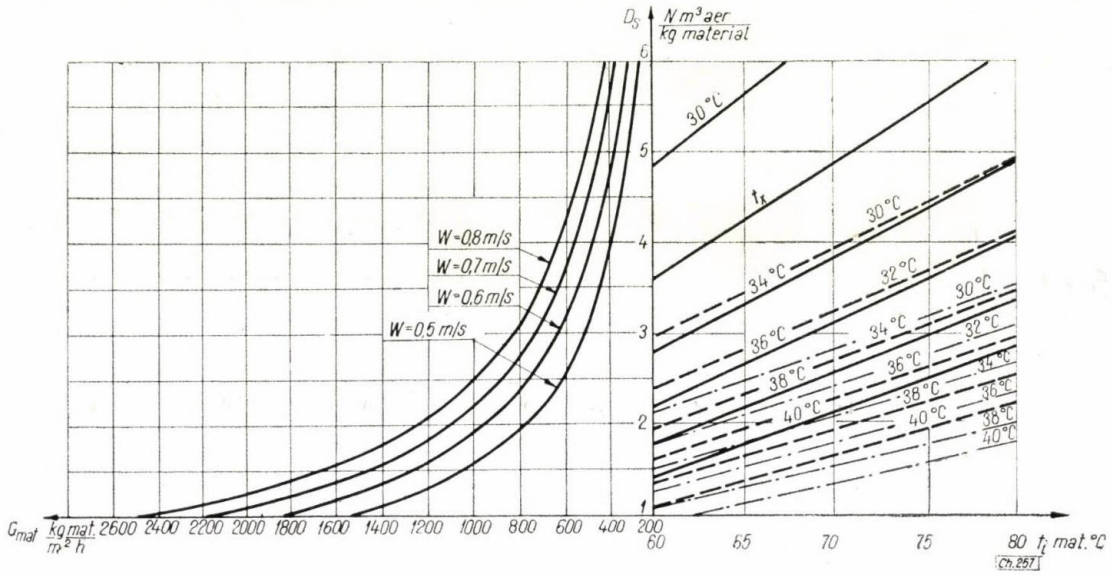


Fig. 2. Diagrama pentru calculul consumului specific de aer şi al debitului de material ce poate fi răcit în coloana de fluidizare:

——— $t_{i\,aer}$ = 25°C;
– – – – $t_{i\,aer}$ = 20°C;
—·—·— $t_{i\,aer}$ = 15°C.

Concluzii

Cercetarea răcirii în strat fluidizat a azotatului de amoniu granulat într-o instalaţie continuă de laborator arată că materialul cu temperatura iniţială de 60—80°C poate fi răcit cu aer avînd temperatura de intrare între 15 şi 25°C, pînă la temperaturi de 30—40°C. Viteza de fluidizare poate varia între 0,5—0,8 m/s. Raportul aer-material (consumul specific de aer), la o temperatură de ieşire dorită a materialului, poate fi determinat cu ajutorul diagramei din figura 2.

Rezultatele cercetărilor de laborator sînt în concordanţă cu cele obţinute de alţi autori pe o instalaţie semiindustrială.

Bibliografie

1. Hardouin, S. Journée de fluidisation, iun. 1956.
2. Kazakova, E. A., Maşcereakov, N. V. şi Artemieva, N. N. În: Himiceskaia promîşlennost, nr. 2, febr. 1960, p. 132—138.
3. *** Chem. Age. **84**, nr. 24, sept. 1960, p. 506.
4. Richardson, J. F. şi Ayers, P. În: Trans. Instn. Chem. Eng. **37**, nr. 6, iun. 1959, p. 314—322.

ASPECTE ALE OBȚINERII POLICARBONAȚILOR PRIN POLICONDENSARE INTERFACIALĂ

N. Ungureanu, T. Simionescu, Gr. Vălulescu, D. Suciu, N. Barbu, A. Zahiu, R. Buhescu și M. Bușniță

Proprietățile materialelor plastice obținute din poliesterii acidului carbonic au determinat ca această clasă de compuși să se bucure în ultimii ani de o atenție deosebită.

Studii mai vechi [1, 2] au arătat că din difenoli se pot obține policarbonați insolubili și infuzibili (din hidrochinonă) sau solubili și fuzibili (din rezorcină), iar din glicoli (cu 3—10 atomi de carbon) s-au obținut uleiuri vîscoase sau polimeri ușor fuzibili ce pot da parțial pelicule sau fibre [3, 4]. Nici unul dintre acești produși nu a prezentat un interes deosebit.

Lucrările lui Schnell [5] au arătat că poliesterii carbonici ai 4,4′-dioxi-difenil-alcanilor au caractere de materiale plastice cu proprietăți electrice și mecanice deosebite într-un interval de temperatură neobișnuit de mare (între —190°C și +135°C) și proprietăți termice remarcabile, avînd stabilitate în stare topită pînă la 300°C.

Deși au fost sintetizați policarbonați cu diverși 4,4′-dioxi-difenil-alcani [5, 6], singurul polimer fabricat industrial pînă în prezent este cel bazat pe 4,4′-dioxi-difenil-propan (dian, bisfenol A), comercializat sub denumirile de Makrolon, Makrofol («Bayer»), Lexan («General Electric»), Merlon («Mobay») etc.

Pentru prepararea policarbonaților, după Schnell [5], pot fi folosite mai multe metode:

1. Transesterificarea bis-alchil- sau aril-carbonaților dioxicombinațiilor cu ei înșiși sau cu alte dioxicombinații:

$$nR_1-O-COO-R-O-COO-R_1 + nHO-ROH \rightarrow \rightarrow (ORO COO ROCO)_n + 2nR_1OH.$$

2. Transesterificarea dioxicombinațiilor cu diesteri ai acidului carbonic din oxicombinații monofuncționale alifatice sau aromatice:

$$nHORoH + nR_1OCOOR_1 \rightarrow H(ORoCO)_n\ OH + (2n-1)R_1OH.$$

3. Reacția diesterului clorcarbonic al dioxicombinațiilor cu dioxicombinații în prezența unor acceptori de acid:

$$n\text{ClOCO}R\text{OCOCl} + nHORoH \rightarrow (ORoCOOROCO)_n + + 2n\text{HCl}.$$

4. Reacția de acilare a dioxicombinațiilor cu fosgen în prezența unor substanțe care fixează acidul:

$$nHORoH + n\text{COCl}_2 \rightarrow H(ORoCO)_n\ Cl + (2n-1)HCl.$$

La obținerea policarbonaților prin transesterificare, reacția este condusă în prezența unor catalizatori bazici (metale alcaline și alcalino-pămîntoase, săruri ale lor sau oxizi de Sb, Pb, Zn [5], Ti [7] etc.). Temperatura este ridicată treptat de la 150 la 300°C. Aplicarea unui vacuum pînă la 10^{-2} torr favorizează îndepărtarea monooxicombinațiilor care rezultă din reacție și, în acest fel, deplasarea echilibrului spre policarbonat. Pentru a obține polimeri cu greutăți moleculare ridicate și a reduce reacțiile secundare, catalizatorul alcalin trebuie neutralizat, reacția continuîndu-se cu un catalizator acid [4].

Greutățile moleculare maxime obținute prin transesterificări nu depășesc 50 000. Ele sînt limitate de viscozitatea ridicată a amestecului de reacție. Distribuția greutăților moleculare este relativ îngustă. Acest lucru este caracteristic, de altfel, polimerilor obținuți la temperaturi înalte.

Acilarea 4,4′-dioxi-difenil-alcanilor cu fosgen poate fi realizată prin mai multe metode. Comun tuturor acestor metode de preparare este faptul că într-o soluție sau suspensie de dioxi-difenil-alcan se introduce treptat fosgen în prezența unui acceptor de acid. Polimerul format, solubil sau insolubil în mediul de reacție, este tratat apoi într-un mod caracteristic fiecărui procedeu.

Pentru realizarea policondensării în faza omogenă, dioxi-difenil-alcanul este dizolvat într-un solvent constînd din piridină [5] sau într-un amestec de piridină și un alt solvent [8, 9]. În această soluție se introduce, la temperatura de 20—40°C și presiunea atmosferică, fosgen gazos în cantitate aproximativ stoechiometrică. Piridina are în acest caz atît rolul de solvent pentru fosgen cît și cel de acceptor al acidului clorhidric rezultat din reacție. Polimerul format este solubil în mediul de reacție și se izolează din acesta printr-una dintre metodele obișnuite.

Într-un alt procedeu [10], în soluția apoasă a sării de sodiu a dioxi-difenil-alcanului, în prezența unui exces de hidroxid de sodiu, se introduce fosgen gazos. Polimerul format, cu greutate moleculară mică, precipită sub forma unei pulberi fine. După adăugarea cantității necesare de fosgen, în amestecul de reacție se introduce un solvent al polimerului (CH_2Cl_2, $CHCl_3$) sau alte hidrocarburi clorurate și un catalizator (amine terțiare, săruri cuaternare de amoniu etc.), în prezența cărora continuă policondensarea oligomenilor formați în timpul fosgenării. O mare parte a fosgenului introdus se consumă inutil, reacționînd cu NaOH.

Rezultate bune s-au obținut la prepararea policarbonaților prin acilare Schotten-Bauman. Se lucrează în prezența a doi solvenți nemiscibili, dintre care unul dizolvă fosgenul, iar celălalt dioxi-difenil-alcanul. Reacția are loc la interfața lichid-lichid; ea este lentă în cazul folosirii dioxi-difenil-alcanilor ca atare și este mult accelerată dacă aceștia sînt prezenți sub formă de sare de sodiu [11]. În acest din urmă caz, solventul cel mai potrivit pentru sarea disodică a dioxi-difenil-alcanilor este apa.

Reacția de acilare a dianului (dianatului de sodiu) se pare că decurge, după M o r g a n și K w o l e k [11], prin atacul nucleofil al ionului fenoxid asupra clorurii acide.

Deoarece dianatul de sodiu ionizat este insolubil în faza organică, iar fosgenul este parțial solubil în faza apoasă, reacția ar trebui să decurgă în partea apoasă a interfeței, oligomerii formați dizolvîndu-se imediat în solventul organic. Cu cît acest solvent dizolvă mai bine polimerul, cu atît greutățile moleculare obținute vor fi mai mari [12].

Reacția se conduce în majoritatea cazurilor în modul următor: în amestecul de fază apoasă, conținînd — dizolvată sau în suspensie — sarea disodică a dioxi-difenil-alcanului, și fază organică, care dizolvă fosgenul, se introduce cantitatea necesară de fosgen. Polimerul format este precipitat sau dizolvat, în funcție de natura solventului folosit. După terminarea fosgenării se introduce catalizatorul și se continuă agitarea cu sau fără ridicarea moderată a temperaturii.

Dacă solventul organic dizolvă fosgenul fără să dizolve polimerul format (toluen, xilen etc.), acesta are o distribuție anormală a greutăților moleculare [5, 13] (fig. 1). Folosind un solvent care dizolvă atît fosgenul cît și polimerul format (CH_2Cl_2, $CHCl_3$ etc.), se obține un polimer care, după agitarea cu catalizator, are o greutate moleculară ce poate depăși 200 000. Dispersia greutăților moleculare ale acestui polimer este normală [5, 13] (fig. 2).

Pentru a obține, prin această metodă, polimeri care să posede bune proprietăți mecanice și să poată fi prelucrați relativ comod (greutatea lor moleculară trebuie să fie cuprinsă între 25 000 și 75 000), la începutul fosgenării sau după fosgenare, simultan cu introducerea catalizatorului de policondensare, se introduc în anumite proporții întrerupători de catenă. Întrerupătorii folosiți curent sînt fenol, clorură de benzoil [14], para-terțiar-butilfenol [15], para-fenilfenol etc.

Lucrarea de față are drept scop studiul unor parametri care influențează obținerea policarbonaților pe bază de dian prin policondensare interfacială.

Policondensarea interfacială prezintă un interes deosebit din următoarele considerente: procesul este ireversibil, se pot obține polimeri atît din substanțe termic instabile cît și din substanțe conținînd grupe

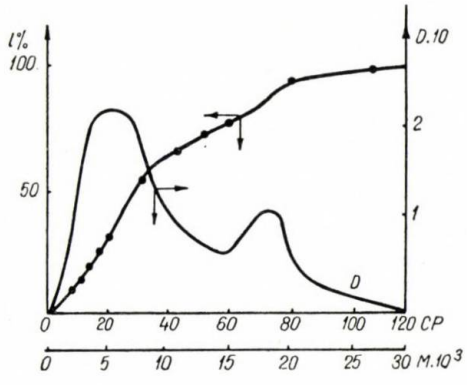


Fig. 1

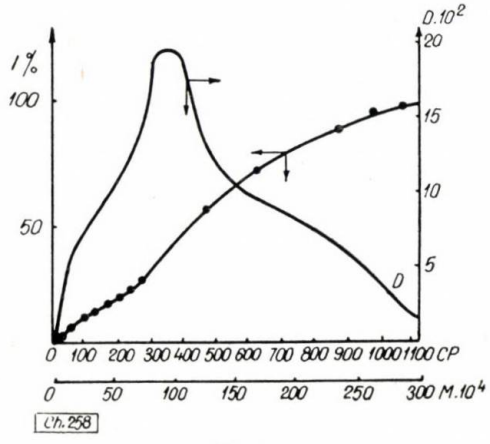


Fig. 2

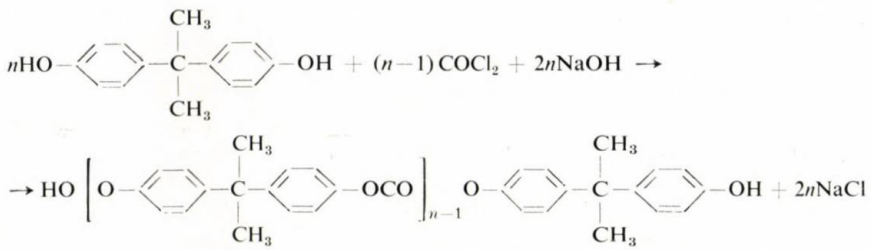
reactive C=C; temperatura de lucru este joasă, presiunea normală, aparatura simplă; polimerii obținuți pot avea greutăți moleculare cuprinse într-un interval foarte mare (25 000—200 000); nu necesită raporturi strict stoechiometrice ale reactanților. Deși pentru obținerea polimerilor cu greutăți moleculare relativ ridicate prin policondensarea interfacială (spre deosebire de policondensarea prin transesterificare) nu este necesară o puritate prea avansată a materiilor

prime [16], pentru greutăți moleculare înalte sau proprietăți fizice optime ale polimerului obținut puritatea materiilor prime este un factor hotărîtor [17].

Raportul reactanților fosgen/dian/NaOH are un rol, de asemenea, esențial în policondensarea interfacială. Foarte importantă este concentrația diverșilor reactanți în fazele respective, organică sau apoasă. La prepararea policarbonaților, viteza de introducere a fosgenului — fără să influențeze randamentul polimerului — are efect asupra greutății moleculare, după cum arată K o r ș a k și V i n o g r a d o v a [14].

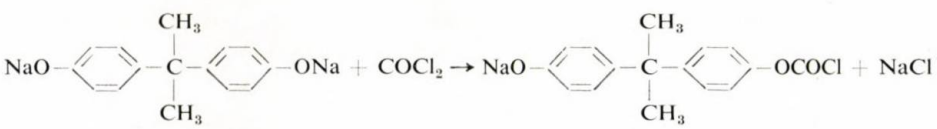
Înaintea discutării rezultatelor experimentale este necesar să se arate reacțiile chimice ce intervin la reacția de policondensare dintre dian și fosgen.

Reacția de bază la obținerea policarbonaților din 4,4'-dioxi-difenil-2,2-propan (dian) și fosgen în prezența hidroxidului de sodiu este următoarea:

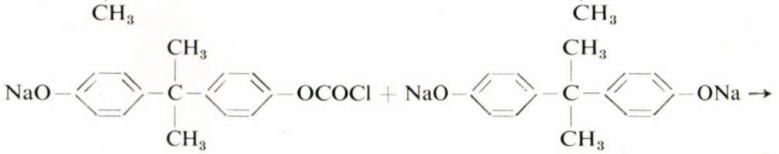


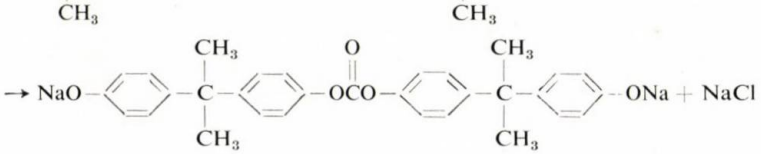
(1)

Treptele inițiale ale policondensării se pot formula astfel:



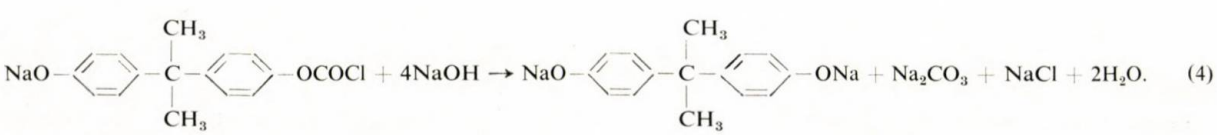
(2)





(3)

Hidroliza cloroformiaților în timpul sintezei poate duce și la întreruperea creșterii lanțului macromolecular. Astfel, cloroformiatul de dian format în reacția (2) poate hidroliza, datorită mediului alcalin, în modul următor:



(4)

Reacția de descompunere a fosgenului în mediu alcalin:

$$COCl_2 + 4NaOH \rightarrow 2NaCl + Na_2CO_3 + 2H_2O \qquad (5)$$

se poate obține și prin însumarea reacțiilor (2) și (4). Experimental se constată că o parte din fosgenul introdus în reacție se descompune cu formare de carbonat de sodiu, probabil atît direct, reacția (5), cît și prin faza de cloroformiat, reacțiile (2) și (4).

Partea experimentală

Materii prime. La experiențe s-au folosit dian și fosgen obținuți într-o instalație experimentală. Sarea cuaternară de amoniu a fost preparată în laborator după datele din literatura de specialitate. Restul materiilor prime au fost pure și pentru analiză.

Aparatură. S-a lucrat atît în aparatură de sticlă cît și metalică. În principiu, aceasta este compusă dintr-un vas de reacție cu agitare, prevăzut cu dispozitive de măsură și control.

Metode de analiză. Puritatea dianului a fost determinată prin cromatografie pe hîrtie. Greutatea moleculară a policarbonaților s-a determinat viscozimetric. Restul analizelor s-au efectuat prin metode curente.

Rezultate obținute

A. Policondensarea interfacială cu nesolvent pentru polimer

Reacția de policondensare are loc prin introducerea fosgenului gazos într-un amestec nemiscibil de soluție de dianat de sodiu și xilen; polimerul format precipită pe măsura introducerii fosgenului. Din experiențele efectuate și din considerațiile teoretice rezultă că pentru a obține polimeri cu greutăți moleculare peste 20 000 și pentru a nu avea un consum

excesiv de fosgen este esențială, în mediu de reacție, prezența unui solvent. Acest lucru este redat de datele din tabela 1.

Tabela 1

Nr. probei	Raport molar dian/$COCl_2$/NaOH	Solvent		Greutatea moleculară
		tip	cantitate ml/moli dian	
1	1:1, 35:4	—	—	10 400
2	1:1, 35:4	xilen	100	27 000
3	1:1, 35:4	toluen	100	28 300

Nu s-a constatat o diferențiere între xilen și toluen, fapt care se poate explica prin solubilitățile aproximativ egale ale fosgenului în acești doi solvenți [18]:

Solvent	Solubilitate (vol. gaz la 1 at/vol. solvent)	
	17°C	23,5°C
Toluen	244	124
Xilen	217	103

Pentru stabilirea influenței debitului de fosgen asupra greutății moleculare a polimerului, s-a lucrat la diverse debite, menținîndu-se constant raportul molar dian-fosgen.

Rezultatele obținute arată că greutatea moleculară a polimerului final crește cu viteza de fosgenare.

După fosgenarea propriu-zisă se obțin greutăți moleculare reduse. Deoarece polimerii formați cu greutăți moleculare mici au grupe terminale reactive, există posibilitatea creșterii greutății moleculare în faza a doua a reacției. Pentru aceasta au fost experimentate influența introducerii unui catalizator, folosirea unui regim termic mai ridicat, precum și influența catalizatorului la o temperatură mai înaltă. Din tabela 2 se observă că folosirea catalizatorului produce numai o creștere mică a greutății moleculare medii, în timp ce mărirea temperaturii pînă la 80°C are o influență netă asupra acesteia. În acest caz folosirea catalizatorului se dovedește a nu fi necesară. Sub acțiunea catalizatorului crește în mod evident numai greutatea moleculară a polimerului de la suprafața granulelor ce se găsesc suspendate în mediul de reacție. Astfel se explică cel de-al doilea maxim al curbei de distribuție diferențiale din figura 1.

Din datele din literatura de specialitate și din observațiile practice rezultă că prin acest mod de obținere a policarbonaților se obțin polimeri cu o polidispersie foarte mare. În general, toate probele după sinteză au avut dian nereacționat. Rămînînd dian nereacționat, este evident faptul că polidispersia începe cu monomerul și continuă pînă la moleculele cele mai mari.

Pentru constatarea cantitativă a polidispersiei s-au făcut fracționări prin metoda precipitării fracționate. Fracțiunile superioare, cu greutăți moleculare care să le confere proprietăți mecanice bune, constituie în medie între 50 și 60% din cantitatea totală de polimer.

Rezultatele obținute au arătat dezavantajele acestei metode și experiențele ulterioare s-au efectuat cu folosirea unui solvent atît pentru fosgen cît și pentru polimer.

Tabela 2

RAPORTUL MOLAR DIAN/FOSGEN/NaOH = 1:1,35:4

Nr. probei	Condițiile de completare a reacției			Greutatea moleculară
	* t_1 h	t_2 h	Catalizator	
1	—	1 la 25°C	fără	8 700
2	—	1 la 25°C	2,5%	13 000
3	1/2	1 la 80°C	fără	32 000
4	1	1 la 80°C	fără	35 000
5	2	1 la 80°C	fără	41 300
6	1	1 la 80°C	2,5%	43 500

* t_1 — timpul necesar pentru aducerea amestecului de reacție la 80°C.

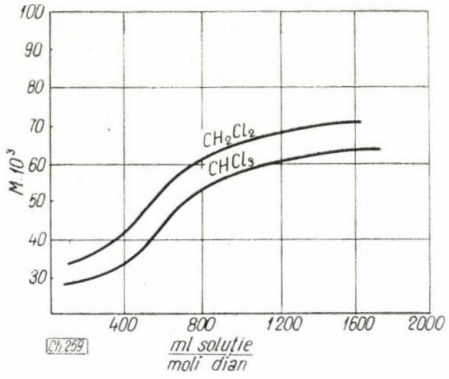


Fig. 3

B. Policondensarea în prezența unui solvent pentru fosgen și polimer

Puritatea dianului. Dianul poate conține anumiți produși secundari, printre care cei mai importanți sînt: fenol; 2,2,4-trimetil-4-para-hidroxi-fenilcroman (codimer); orto-para-difenilol-propan; 2,4-bis- (α, α'-dimetil-para-hidroxibenzil)-fenol (BPX).

Dintre acești compuși, fenolul și codimerul (precum și alți produși monofuncționali neidentificați) acționează în timpul policondensării ca întrerupători de catenă, ducînd la micșorarea greutății moleculare finale a policarbonatului. În cazul în care aceștia sînt în cantitate prea mare, se obțin produși inutilizabili, cu greutate moleculară mică. Pe de altă parte, BPX, fiind un compus trifuncțional, duce la obținerea de polimeri reticulați, greu de prelucrat. Dianul folosit a avut p.t. = 157°C, era liber de fenol și avea puritatea verificată cromatografic.

Solventul organic. Dintre solvenții care dizolvă bine atît fosgenul cît și polimerul s-au studiat mai mult cloroformul și clorura de metilen. Relația dintre greutatea moleculară a policarbonaților obținuți și tipul și cantitatea de solvent este redată în figura 3. Se observă că la raporturi egale de solvent/dian, clorura de metilen duce la obținerea de produși cu greutate moleculară mai mare. La ambii solvenți, greutatea moleculară a policarbonaților crește o dată cu mărirea raportului solvent/dian, creșterea fiind mai rapidă în domeniul 0,4—0,8 l solvent/mol dian.

În ceea ce privește stabilitatea chimică a acestor doi solvenți, ea este diferită, cloroformul hidrolizînd mult mai ușor decît clorura de metilen. În afară de această hidroliză, mai este posibilă o reacție, de tip

Reimer-Tieman, între dian și cloroform în prezența NaOH cu introducerea unei grupe carbonilice în nucleul fenolic. În unele probe de policarbonat s-a determinat un conținut de 0,04 grupe carbonilice la 100 g polimer. Determinarea s-a făcut prin adaptarea metodei A. P. Terentiev și K. S. Zabrodina.

În concluzie, clorura de metilen prezintă următoarele avantaje în comparație cu cloroformul:

— folosirea acesteia duce la obținerea unor policarbonați cu greutate moleculară mai mare;

— solubilitatea policarbonatului este mai bună;

— prezintă o stabilitate chimică superioară față de mediul de reacție.

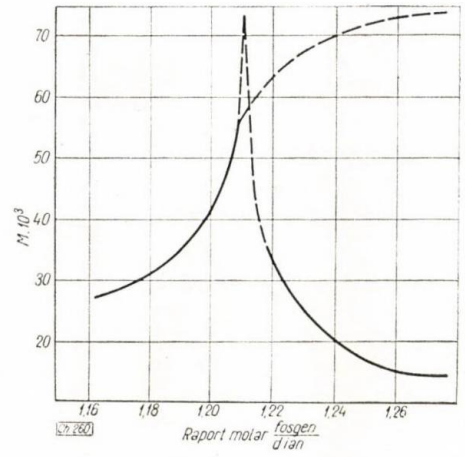


Fig. 4

Raportul molar fosgen/dian. Spre deosebire de procedeul transesterificării și al policondensării în soluție, la care reactanții principali trebuie luați în cantități stoechiometrice, la policondensarea interfacială, datorită unor condiții specifice, raportul stoechiometric fosgen/dian nu se mai poate păstra.

După cum s-a arătat, în timpul reacției de policondensare are loc descompunerea unei părți din fosgenul introdus, ceea ce duce la un consum molar mai mare decît 1:1 față de dian.

Limita inferioară a greutății moleculare a unui policarbonat prelucrabil este 25 000 (grad de policondensare mai mare de 90). Teoretic, această greutate moleculară se obține la un raport molar dian/fosgen 1: 0,99. Acesta ar trebui să fie raportul dintre cei doi reactanți în cazul cînd tot fosgenul introdus ar reacționa fără descompunere. Cu acest raport se lucrează în cazul în care policondensarea se realizează în soluție de piridină. La policondensarea interfacială, din cauza descompunerii unei părți de fosgen, acesta se ia în exces pentru a asigura echimolaritatea reactanților la sfîrșitul reacției.

Cantitatea de fosgen descompusă depinde de mulți factori, ca: sistemul de agitare, temperatura de lucru, concentrația soluției de dian, cantitatea și natura solventului, timpul de fosgenare, raportul fosgen/hidroxid de sodiu.

Pe de altă parte, raportul dian/fosgen nu se poate studia independent de cantitatea de hidroxid de sodiu, deoarece între aceste mărimi există o strînsă legătură. Cantitatea de hidroxid de sodiu introdusă în reacție trebuie să fie puțin mai mare decît cea necesară pentru a neutraliza acidul clorhidric rezultat din policondensare și pe cel rezultat din descompunerea fosgenului. În caz contrar, se obțin, după desăvîrșirea reacției, produse cu greutate moleculară mică (fig. 4). În cazul în care hidroxidul de sodiu este luat tot timpul în exces, curba din figura 4 se poate continua cu partea punctată.

Timpul de fosgenare. Timpul necesar pentru introducerea fosgenului influențează marcant greutatea moleculară a policarbonatului format. S-a constatat că, la același raport dian/fosgen/NaOH, prin micșorarea timpului de fosgenare, greutatea

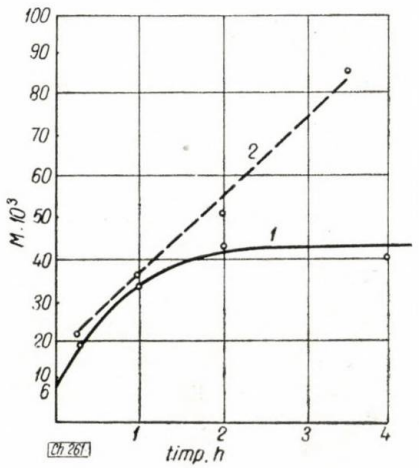


Fig. 5:
1 — fără catalizator; *2* — cu catalizator.

moleculară a policarbonatului crește accentuat. Faptul acesta se explică prin hidroliza mai redusă a grupelor terminale OCOCl ceea ce este echivalent cu o cantitate mai mică de fosgen descompusă.

Concentrația soluției de dianat de sodiu. Experiențele s-au efectuat atît în soluție cît și în suspensie de dianat de sodiu. Din rezultatele experimentale

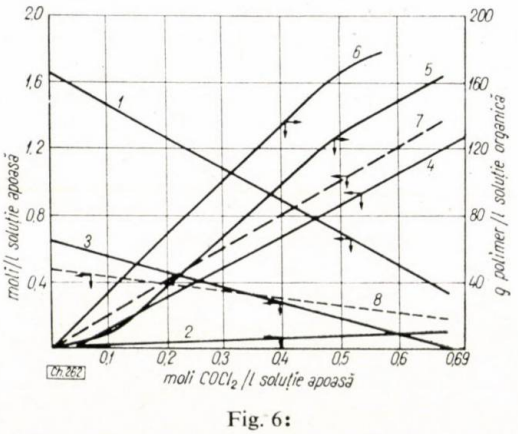


Fig. 6:
1 — NaOH total; *2* — Na_2CO_3; *3* — dian; *4* — NaCl; *5* — polimer precipitat; *6* — polimer total; *7* — NaCl corespunzător $COCl_2$ total introdus (măsurat); *8* — NaOH liber (calculat).

rezultă că fosgenarea soluțiilor de dianat are următoarele avantaje: posibilitatea îndepărtării unor impurități mecanice prin filtrarea soluției, reproductibi-

litatea mai bună a probelor și dispersia mai redusă a greutății moleculare a polimerului.

Desăvîrșirea reacției de policondensare. După introducerea fosgenului, polimerul format are o greutate moleculară medie, situată în intervalul 4 000—8 000. În faza de desăvîrșire a reacției, policondensarea se continuă, ceea ce duce la creșterea greutății moleculare a produsului. Pentru ca reacția să poată continua în această fază, trebuie îndeplinite două condiții, și anume:

— Oligomerul format în faza de fosgenare trebuie să posede suficiente grupe terminale reactive de tipul OCOCl (cloranhidrice).

— În mediu de reacție trebuie să fie prezent hidroxidul de sodiu.

Sărurile cuaternare de amoniu care se adaugă accelerează viteza reacției de policondensare.

În figura 5 se vede creșterea greutății moleculare în timp la desăvîrșirea unei reacții de policondensare atît în prezența cît și în absența catalizatorului. Se remarcă faptul că atît viteza de creștere a greutății moleculare cît și greutatea moleculară finală sînt mărite de acțiunea catalizatorului.

În cazul în care oligomerul are un număr suficient de grupe cloranhidrice, prin desăvîrșire se obțin polimeri cu greutăți moleculare foarte mari. Astfel, cu un raport dian/NaOH/$COCl_2$ = 1 :4 :1,45 s-au obținut policarbonați cu greutatea moleculară de 175 000.

În încheiere se arată urmărirea mersului fosgenării, care s-a efectuat luîndu-se la intervale regulate probe din amestecul de reacție, din care s-au separat faza apoasă și cea organică. În probele de soluție apoasă s-au dozat: dianul (cu bromură-bromat și tiosulfat), hidroxidul de sodiu și carbonatul (cu acid clorhidric) și clorura de sodiu cu azotat de argint. În probele de soluție organică s-a determinat cantitatea de polimer prin precipitare cu un nesolvent. De asemenea, s-a determinat cantitatea de polimer dizolvată în soluția-mumă de la precipitare.

Se poate considera că, deoarece în timpul fosgenării, oligomerii formați au greutăți moleculare cuprinse între 4 000 și 8 000, ținînd seamă de clorul legat în grupele terminale OCOCl ale oligomerului, concentrația clorurii de sodiu din soluția apoasă este o măsură a fosgenului reacționat. La oligomeri cu greutăți moleculare, de exemplu, de 5 000, presupunînd că la ambele capete ar fi grupe OCOCl [5], proporția clorului astfel legat, față de cel total rezultat din fosgenul reacționat pentru formarea catenei de polimer, este sub 10% molar.

Fosgenul reacționat cu apă sau hidroxid liber, precum și hidroliza grupelor OCOCl terminale sînt măsurate prin cantitatea de carbonat formată.

Figura 6 reprezintă rezultatele obținute la una din probele efectuate. Din studiul curbelor din această figură rezultă următoarele:

a) Fosgenul reacționează extrem de rapid atît cu dianul cît și cu NaOH. Scăderea concentrației de dian și de NaOH liber, raportată la concentrațiile inițiale respective, este de același ordin de mărime (la cantități echivalente de fosgen). Curbele ce reprezintă scăderea concentrației de dian, NaOH total, NaOH liber (excesul față de cantitatea necesară formării dianatului de sodiu) și creșterea concentrației de NaCl, Na_2CO_3 sînt drepte a căror pantă este proporțională cu viteza de introducere a fosgenului (debitul de fosgen este constant în timp).

b) Reacția fosgenului cu NaOH are loc astfel:

$$COCl_2 + 4NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2NaCl + 2H_2O.$$

În condițiile de lucru pentru care au fost trasate curbele (prezența permanentă a hidroxidului de sodiu liber) nu se pot identifica bicarbonatul de sodiu și acidul clorhidric rezultați din reacțiile:

$$3Na_2CO_3 + COCl_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaHCO_3 + 2NaCl$$
$$NaHCO_3 + COCl_2 \rightarrow 2CO_2 + NaCl + HCl$$
$$H_2O + COCl_2 \rightarrow CO_2 + 2HCl$$
$$CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3.$$

În acest caz se poate neglija reacția fosgenului cu apa (constanta vitezei pseudomonomoleculare $K_I \simeq 100\ s^{-1}$) față de reacția cu soluția de NaOH (constanta vitezei reacției de ordinul II: $K_{II} \simeq 10^4$ l/moli/s) [19].

c) Din corelarea variațiilor concentrației hidroxidului de sodiu liber și a carbonatului rezultă că circa 70% din carbonatul de sodiu format provine din hidroliza directă a fosgenului introdus, iar circa 30% din hidroliza grupelor OCOCl. Această ultimă cantitate trebuie să scadă cu reducerea timpului de fosgenare.

d) Decalajul dintre dreptele corespunzătoare clorurii de sodiu titrate și fosgenului introdus (considerat reacționat complet și exprimat ca clorură de sodiu) se poate explica calitativ prin legarea unei părți din clor în oligomerii dizolvați în faza organică.

e) Panta dreptei care reprezintă concentrația de polimeri totali formați în funcție de cantitatea de fosgen introdusă este proporțională cu viteza de fosgenare. La scăderea concentrației dianului sub o anumită valoare, curba se aplatisează treptat.

f) Curba care reprezintă concentrația polimerului precipitat seamănă cu un S cu o porțiune mijlocie liniară. Este interesant că decalajul dintre curbele concentrației polimerului total format și ale celui precipitat, adică concentrația polimerului solubil în amestecul de solvent și nesolvent, obținut la precipitare, este practic constantă tot timpul fosgenării. Acest lucru ar sugera existența unui echilibru dinamic între cantitatea de polimer cu greutate moleculară foarte mică și a celui precipitabil, arătînd că viteza de formare a oligomerilor precipitabili, în condițiile de lucru respective, nu este mai mică decît cea de formare a oligomerilor solubili în soluția-mumă.

Cantitatea și greutatea moleculară a oligomerilor solubili în soluția-mumă depind, evident, de raportul solvent-nesolvent folosit la precipitare.

Creșterea viscozității soluției organice nu influențează sensibil vitezele de reacție (îngreunarea difuziei), dată fiind greutatea moleculară redusă a oligomerilor formați. O creștere oarecare a viscozității soluției organice este, poate, compensată din acest punct de vedere de emulsionarea parțială a amestecului de reacție.

Concentrația oligomerilor neprecipitabili ar trebui să depindă de raportul fază organică/fază apoasă, de

agitare, de emulgator etc. Aceştia au puncte de topire de circa 100°C, pot fi subrăciţi (uleiuri vîscoase, transparente) şi cristalizează uşor într-o masă opacă, casantă şi uşor pulverizabilă.

Trebuie menţionat că curbele prezentate sînt valabile numai pentru raportul şi concentraţia reactanţilor, viteza de fosgenare, raportul dintre faze şi agitarea pentru care au fost determinate. Variaţia oricăruia dintre aceşti parametri duce la modificarea lor.

Bibliografie

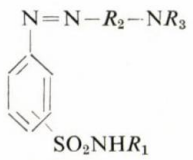
1. Einhorn, A. În: Liebigs Ann. Chem. **300**, 1898, p. 135.
2. Bischoff, C. A. şi Hedenström, A. V. În: Ber. Dtsch, Chem. Ges. **35**, 1902, p. 3431.
3. Carothers, W. H. şi Natta, F. J. În: Journ. Am. Chem. Soc. **52**, 1930, p. 314.
4. Peterson, W. R. În: Brevet S.U.A. 2210817, 1940 ; C. A. 35, nr. 1, ian. 1941, p. 235.
5. Schnell, H. În: Angew. Chem. **68**, nr. 10, oct. 1956, p. 633.
6. Schnell, H. În: Ind. Eng. Chem. **51**, nr. 1, ian. 1959, p. 157.
7. Losev, I. P. şi alţii. În: Jur. vses. him. ob. **5**, nr. 4, april. 1960, p. 478.
8. *** În: Chem. Eng. **67**, nr. 23, oct. 1960, p. 174.
9. Sirokova, N. I. şi alţii. În: Vîsok. mol. soed. **3**, nr. 4, april. 1961, p. 642.
10. *** În: Plaste und Kautschuk, nr. 2, febr. 1960, p. 102.
11. Morgan, P. W. şi Kwolek, S. L. În: Journ. Polym. Sci. **40**, nr. 11, noiembr. 1959, p. 229.
12. Eareckson, W. M. În: Journ. Polym. Sci. **40**, nr. 11, noiembr. 1959, p. 299.
13. Kozlov, P. V. şi alţii. În: Vîsok mol. soed. **2**, nr. 5, mai 1960, p. 770.
14. Korşak, V. V. şi Vinogradova, S. V. În: Usp. him. **30**, nr. **4**, april. 1961, p. 421.
15. Schnell, H. În: Kunststoffe-Plastik **7**, nr. 3, mart. 1960, p. 305.
16. Wittbecker, F. L. şi Morgan, P. W. În: Journ. Polym. Sci. **40**, nr. 11, noiembr. 1959, p. 289.
17. Mihailov, N. V. şi alţii. În: Usp. him. **30**, nr. 5, mai 1961, p. 30.
18. Ullman. Enciclopedia chimiei tehnice, vol. III, 1929.
19. Manogue, H. În: A.I.Ch. E.Journ. **6**, nr. 3, sept. 1960, p. 498.

H. Sanielevici, A. Spiliadis, E. Bădic, C. Călin şi S. Rosenberg

COLORANŢI PENTRU FIBRE SINTETICE

Nota 1. **Coloranţi azoici de dispersie cu grupe sulfon-amidice**

Coloranţii studiaţi aparţinînd acestei grupe derivă de la formula de bază:



în care:

R_1=H; C_6H_5; $C_6H_4CH_3$;

R_2=C_6H_4; $C_6H_3CH_3$; $C_{10}H_6$;

R_3=H_2; $(CH_3)_2$; $(C_2H_5)_2$; $(CH_2CH_2OH)_2$;

HCH_2CH_2OH; HC_6H_5.

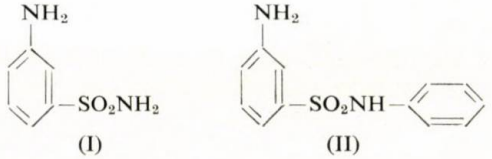
Au fost sintetizaţi un număr de 46 coloranţi, în scopul verificării proprietăţilor lor tinctoriale, în raport cu fibrele relon (poliamidice) şi terilenă (poliesterice). În tabela 1 se redau detaliat toţi coloranţii sintetizaţi, cu structura chimică şi proprietăţile lor tinctoriale. Pentru interpretarea datelor, s-au făcut aceleaşi determinări şi pe colorantul nr. 43, care nu conţine grupă sulfon-amidică.

I. **Prepararea intermediarilor şi a coloranţilor**

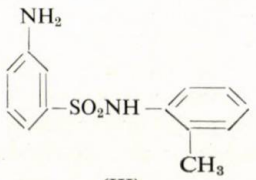
1. *Coloranţi azoici de dispersie derivaţi de la* m-*aminobenzen-sulfon-amidă*, -*anilidă şi* -o-*toluididă.*

Diazotarea

Componentele utilizate la diazotare în această categorie sînt *m*-amino-benzen-sulfon-amidă (I), *m*-amino-benzen-sulfon-anilidă (II) şi *m*-amino-benzen-sulfon-*o*-toluididă (III), care se obţin în modul cunoscut. Sărurile lor de diazoniu se obţin în modul următor:



(I) (II)



(III)

— Pentru obținerea soluției sării de diazoniu (S_1) se iau 4 g (I), se suspendă în 250 ml apă, se trec în soluție cu 15 ml NaOH 12%, se reprecipită cu 12 ml HCl concentrat și se diazotează final cu 25 ml $NaNO_2$ *n*/1 la 5—10°C. Soluția se filtrează.

— Pentru obținerea soluției sării de diazoniu (S_2) se iau 5,7 g (II), se suspendă în 500 ml apă, se trec în soluție cu 15 ml NaOH 12%, se reprecipită fin cu 12 ml HCl concentrat și se diazotează final cu 25 ml $NaNO_2$ *n*/1 la 5—10°C. Soluția se filtrează.

— Diazotarea *m*-amino-benzen-sulfon-*o*-toluididei (III) cu obținerea soluției de sare de diazoniu (S_3) se face similar cu cea precedentă, plecînd de la 6 g amină.

C u p l a r e a

Soluția S_1 se utilizează la următoarele cuplări:

— Se dizolvă 4,6 g *N*,*N*-di-(β-hidroxietil)-*m*-toluidină) în 50 ml alcool etilic de 96% și se toarnă treptat, concomitent cu soluția S_1 peste 50 ml alcool etilic de 96%. Se menține *p*H-ul optim prin adăugare de acetat de sodiu.

— Se dizolvă 2,8 g *N*,*N*-dimetil-anilină în 25 ml apă și 4 ml acid clorhidric concentrat. Se cuplează cu soluția de sare de diazoniu S_1 la *p*H=5—6, în prezența acetatului de sodiu.

— Se emulsionează la temperatura camerei 3,5 g *N*,*N*-dietil-anilină în 40 ml apă și 0,2 g emulsionant (neionic pe bază de acizi grași C_{10}—C_{14}, condensați cu poliglicerină). Se cuplează cu soluția S_1 la *p*H = 5—6, în prezența acetatului de sodiu.

— Se dizolvă 4 g difenil-amină în 20 ml acid acetic glacial. Soluția se toarnă peste o soluție de 0,2 g emulsionant în 125 ml apă. Precipită fin difenil-amina. Se neutralizează parțial aciditatea cu Na_2CO_3 și se cuplează cu soluția S_1 la *p*H = 5—6, în prezența acetatului de sodiu. Cuplează foarte greu. Se lasă sub agitare 48 de ore.

— Se dizolvă 3,3 g α-naftil-amină în 50 ml alcool etilic. Se prepară o suspensie de acetat de sodiu în 50 ml alcool etilic. Se face cuplarea la *p*H = 5—6, prin turnarea concomitentă, în suspensia de acetat, a soluției de amină și a soluției de diazoniu S_1.

— Se lucrează identic ca în cazul precedent, plecînd de la 5 g fenil-α-naftil-amină.

Soluția S_2 se utilizează la următoarele cuplări:

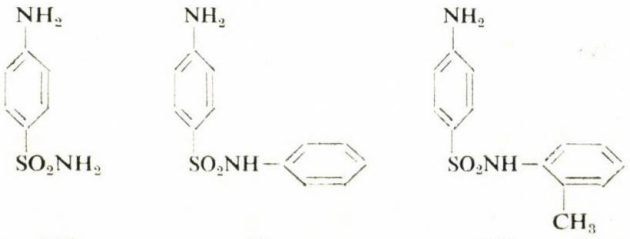
— Se dizolvă 4,6 g *N*,*N*-di-(-hidroxietil)-anilină în 50 ml H_2O și 4 ml acid acetic glacial, la cald ($t > 75$°C). Se răcește lent, sub agitare. Precipită fin amina disubstituită. Cînd s-au atins 20°C, se adaugă acetat de sodiu. La această temperatură se face cuplarea cu soluția S_2.

— Cuplarea cu *N*,*N*-dimetil-anilină, *N*,*N*-dietil-anilină, difenil-amină, α-naftil-amină, fenil-α- și -β-naftil-amină se face similar cu cele efectuate cu soluția S_1.

— Soluția S_3 se utilizează la cuplările cu următoarele componente de cuplare: *N*,*N*-di-(β-hidroxi-etil)-*m*-toluidină, *N*,*N*-dimetil- și -dietil-anilină, difenil-amină, α-naftil-amină, fenil-α- și -β-naftil-amină. Condiționarea componentelor de cuplare și cuplarea propriu-zisă se efectuează la fel ca la cuplările cu soluția S_1.

2. *Coloranții azoici de dispersie derivați de la* p-*amino-benzen-sulfon-amidă, -anilidă, -o-toluididă*

D i a z o t a r e a



(IV) (V) (VI)

Componentele utilizate la diazotare în această grupă sînt *p*-amino-benzen-sulfon-amidă (IV), -anilidă (V) și -*o*-toluididă (VI), care se prepară în modul cunoscut. Diazotarea lor s-a făcut în modul arătat la derivații *m*-amino-benzen-sulfonamidici, obținîndu-se soluțiile de diazoderivați S_4, S_5, S_6.

C u p l a r e a

Cele trei soluții de diazoderivați S_4, S_5, S_6 se utilizează la cuplările cu următoarele componente de cuplare: *N*,*N*-di-(β-hidroxietil)-*m*-toluidină, *N*-β-hidroxietil-anilină, *N*,*N*-di-(β-hidroxietil)-anilină, *N*,*N*-dimetil- și -dietil-anilină, difenil-amină, α-și-β-naftil-amină, fenil-α- și -β-naftil-amină. Condiționarea componentelor de cuplare și cuplarea s-au făcut ca în cazul coloranților derivați de la *m*-amino-benzen-sulfon-amidă, -anilidă, -*o*-toluididă.

Coloranții sintetizați mai sus au fost supuși probelor tinctoriale în vederea aprecierii influenței diverselor grupe funcționale și a selecționării indivizilor cu proprietăți acceptabile în aplicarea practică.

II. Determinarea proprietăților tinctoriale

Produsele s-au utilizat sub formă de pulbere uscată, fără a conține dispersant. Dispersarea coloranților s-a făcut prin ampastare cu un agent de dispersie de tipul Dispersil (produs obținut prin condensarea acidului β-naftalin-sulfonic cu CH_2O), sau prin dizolvarea prealabilă în caprolactamă și adăugarea ulterioară de agent de dispersie.

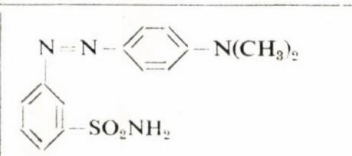
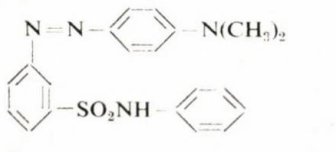
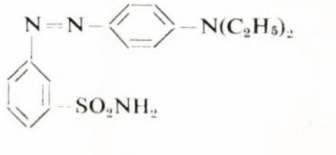
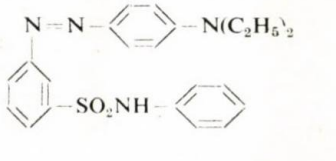
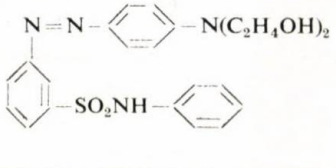
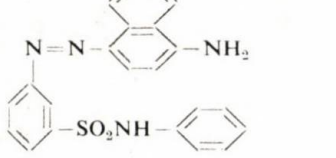
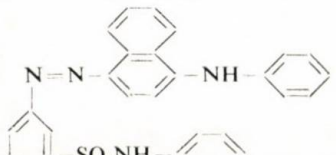
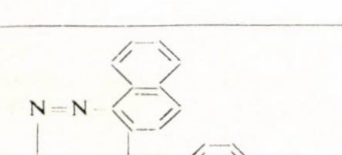
S-au executat vopsiri pe țesătură de fibre poliamidice (relon) și pe puf de fibre poliesterice (terilenă). S-a lucrat la un raport de flotă 1 : 50, la temperatura de 98—100°C. Durata vopsirii a variat după tipul fibrei: pentru fibrele poliamidice 60 min, pentru cele poliesterice 90 min.

În cazul fibrelor poliesterice s-a lucrat în prezența a 10 g/l salicilat de metil.

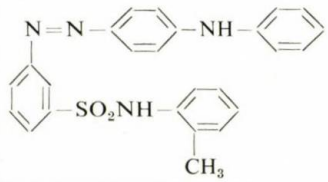
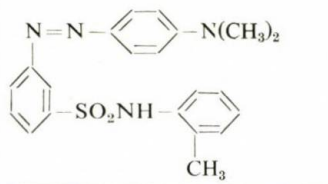
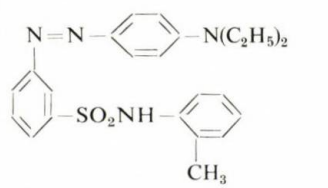
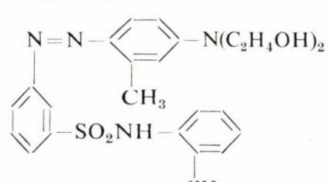
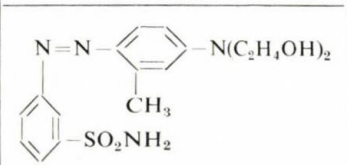
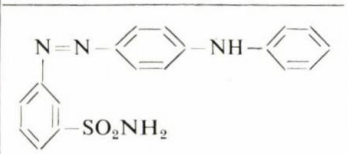
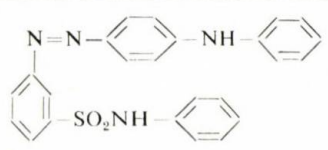
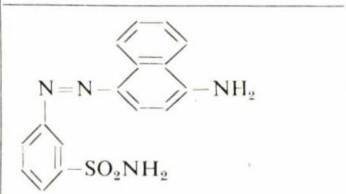
S-a lucrat pînă la o concentrație maximă de 2% colorant față de greutatea materialului textil introdus la vopsire. În mod convențional s-a considerat ca neavînd afinitate față de o anumită fibră produsul care nu a permis obținerea unei vopsiri de intensitate tip pînă la această concentrație maximă de 2%.

După vopsire, materialul poliesteric a fost săpunit pentru îndepărtarea produsului aderat superficial, timp de 30 min, la 70°C, în mediu slab alcalin, cu

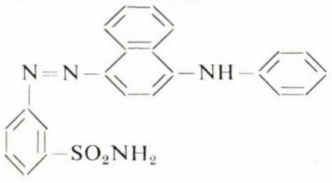
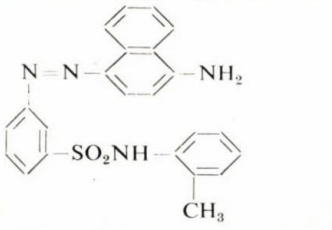
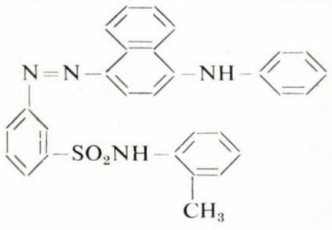
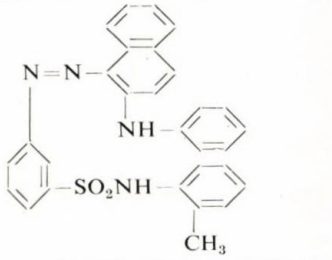
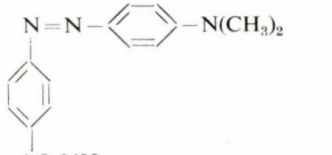
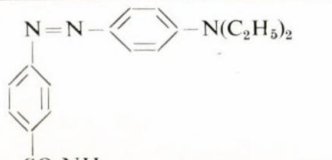
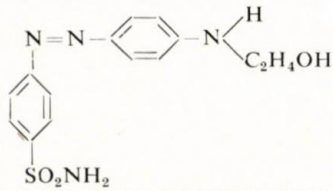
Tabela 1

Nr. crt.	Formula	Fibre	Nuanța	Lumină		Rezistențe				
				Zi	Xenotest	Frecare	Vaporizare	Sublimare	Termofixare	Egalizare
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		Relon	galben	4—5 5 6	2—3 3—4 4—5	5	4—5 5 5	4 5	4—5 5	4
		Terilenă	galben	3 3—4 3—4	1 3 4	4—5	4—5 5 4—5	4—5 4—5	4 3—4	1
2		Relon	galben	3 4 4	3 4 4—5	5	5 5 5	4 5	4—5 5	3—4
		Terilenă	galben	2 3—4 3—4	2 3 4	4—5	4—5 5 5	4 4—5	4 4—5	1—2
3		Relon	galben	3 4 4	2—3 3—4 4	5	5 5 5	5 5	4—5 5	4—5
		Terilenă	galben	2 3—4 4	2 3—4 3—4	5	5 5 5	4—5 5	3 4	1
4		Relon	galben	3—4 4 4	3—4 4 5	5	5 5 5	4—5 5	5 5	3—4
		Terilenă	galben	3 3—4 4	3 3—4 4	3	5 5 5	4 4—5	4 4	1
5		Relon	galben	4 4 4	3 3—4 4	5	5 4—5 5	4 5	4—5 5	4—5
		Terilenă	galben	1 2—3 2—3	1 2 2	5	5 5 5	5 5	1—2 4—5	1
6		Relon	roşu	1 2 3	1 1 2	5	5 5 5	5 5	4 5	1—2
		Terilenă	oranj	1 2 2	1 1 1	5	4—5 5 5	4 5	4 4—5	1
7		Relon	roşu	2—3 3 3	1—2 2 2	2	4 5 5	4—5 5	4—5 5	1
		Terilenă	oranj	2—3 3 3	1 2 2	5	5 5 5	4—5 4—5	4 4—5	1
8		Terilenă	roşu	1 1—2 1—2	1 1 1	3	4—5 5 5	4—5 5	5 4—5	1—2

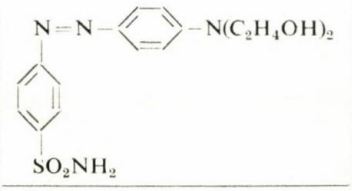
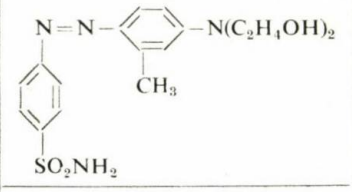
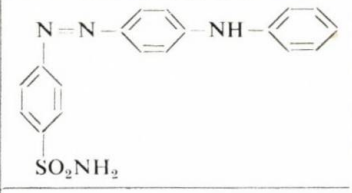
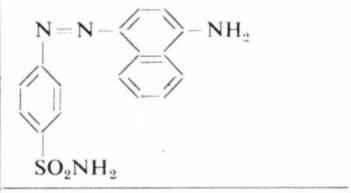
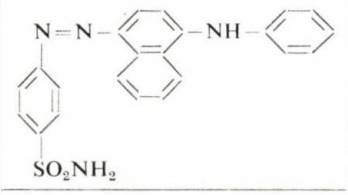
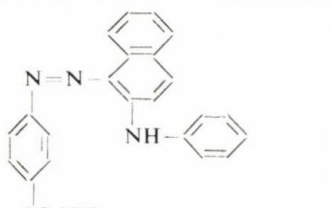
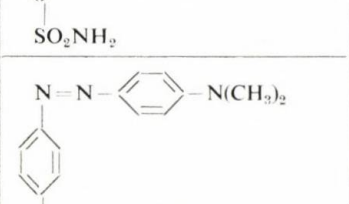
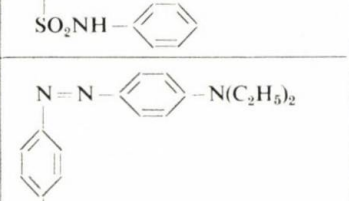
(continuare)

Nr. crt.	Formula	Fibre	Nuanța	Lumină		Rezistențe				
				Zi	Xenotest	Frecare	Vaporizare	Sublimare	Termofixare	Egalizare
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9		Relon	galben	4 3–4 3–4	3 3 3	5	5 5 5	5 5	5 5	2
		Terilenă	galben	3 3 3	2 2 2	4–5	5 5 5	5 4–5	4 4–5	1–2
10		Relon	galben	4 4 4	4 4–5 5	4–5	5 5 5	5 4–5	4–5 5	4–5
		Terilenă	galben	2 4 4	1 3–4 3–4	4–5	5 5 5	4 4	3–4 4	1
11		Relon	galben	5 5–6 6	3–4 4 4–5	5	4–5 5 5	5 4	5 5	4–5
		Terilenă	galben	3 3–4 4	1 2 3	4–5	4–5 5 5	4–5 4–5	4 4–5	1–2
12		Relon	galben	3 3–4 3–4		5	4–5 5 5	4–5 4–5	5 5	4–5
		Terilenă	galben	1–2 2–3 2–3		3	4–5 5 5	4 4–5	3–4 4–5	1
13		Relon	galben	4 4 4–5		5	5 5 5	4–5 5	4–5 5	4–5
		Terilenă	galben	1 2 2		5	4–5 4–5 5	4–5 5	2–3 4–5	1
14		Relon	galben	4 4 4–5		5	4–5 5 5	4–5 5	4 5	4
		Terilenă	galben	3 3–4 3–4		5	5 5 5	4 5	2–3 4–5	1–2
15		Relon	galben	4 4 4		5	5 5 5	4–5 5	4–5 5	2
		Terilenă	galben	4 3–4 3–4		4–5	4–5 5 5	4 4–5	3 4–5	1–2
16		Relon	roșu	1 2 3–4		5	4 5 5	4–5 5	5 5	3–4
		Terilenă	oranj	1 2 2–3		4	5 5 5	4–5 5	3–4 4–5	1–2

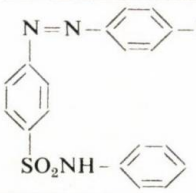
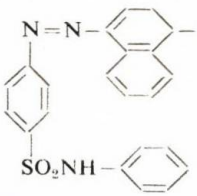
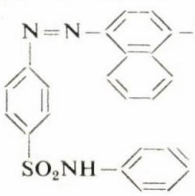
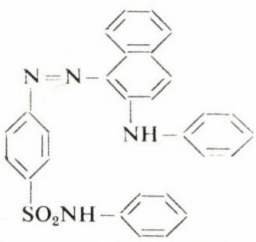
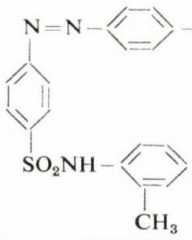
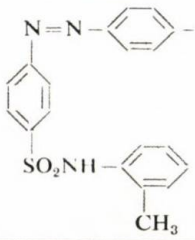
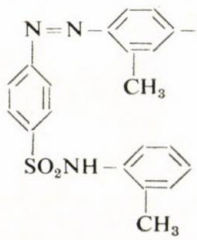
(continuare)

Nr. crt.	Formula	Fibre	Nuanța	Lumină		Rezistențe				
				Zi	Xenotest	Frecare	Vaporizare	Sublimare	Termofixare	Egalizare
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17		Relon	roșu	3 3–4 3–4		5	5 5 5	5 5	5 5	2–3
		Terilenă	oranj	1 2 2–3		5	5 5 4–5	4 4–5	4–5 4–5	1
18		Relon	roșu	1 2–3 3		5	4 5 5	3–4 5	4 5	1–2
		Terilenă	oranj	1 2 2		4–5	4–5 5 4–5	4 4–5	3–4 4–5	1
19		Terilenă	oranj	2 2–3 2–3		4–5	5 5 4–5	5 4–5	2–3 4–5	1–2
20		Terilenă	roșu	1 1 1		2–3	4–5 4–5 4	5 5	2–3 4	2–3
21		Relon	galben	5 5 5	5 5 5	5	5 5 5	4–5 4–5	4–5 5	4
		Terilenă	galben	2–3 4 4	2 3 4	4–5	5 4–5 4–5	5 5	4–5 3	1
22		Relon	galben	4–5 5 6	4–5 5 6	5	4–5 5 5	5 5	5 4–5	4
		Terilenă	galben	3 3 3	2 3–4 4	5	3–4 5 5	4–5 5	4 3–4	2–3
23		Relon	galben	4 4 4	4 4 4	5	4–5 5 5	5 5	4–5 5	4

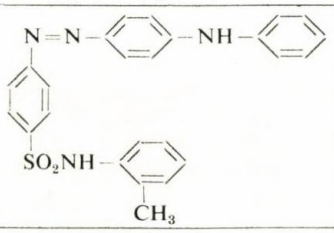
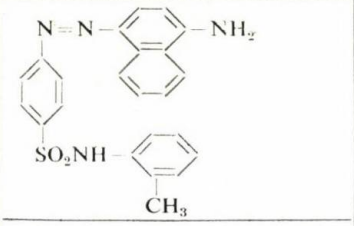
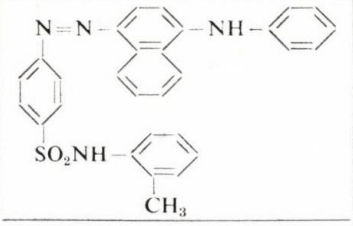
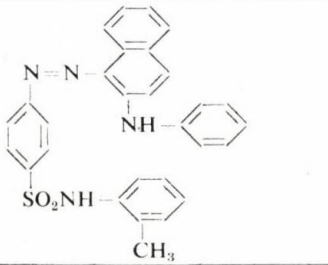
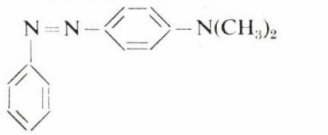
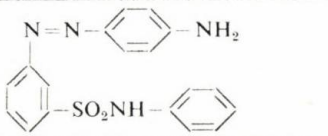
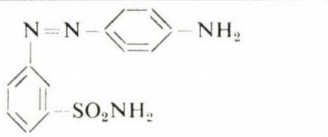
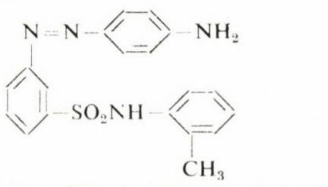
(continuare)

Nr. crt.	Formula	Fibre	Nuanța	Lumină		Rezistențe				
				Zi	Xenotest	Frecare	Vaporizare	Sublimare	Termofixare	Egalizare
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
24		Relon	galben	4 5 6	4 5 6	5	5 5 5	5 5	4—5 5	4
25		Relon	galben		3 3—4 3—4	5	4 4—5 5	4—5 5	4—5 5	4
		Terilenă	galben		3 3 3	5	5 5 5	3—4 4—5	3—4 4—5	1
26		Relon	galben		3 4 5	5	5 5 5	5 5	4—5 5	3—4
		Terilenă	galben		3 3 3	4 5	5 5 5	5 5	5 4—5	1 2
27		Relon	roșu		3 3 3	5	3—4 4—5 5	4 5	4 5	4
		Terilenă	oranj		3 3 3	3	4—5 5 5	3—4 4	4 4	1
28		Relon	roșu		3 3 3	5	5 5 5	5 5	4—5 5	2—3
		Terilenă	roșu		3 3 3	5	4—5 5 5	4—5 5	4—5 5	2
29		Relon	roșu		3 3 3	5	4—5 5 5	5 5	5 5	3
		Terilenă	roșu		3 3 3	4	4 5 4—5	4—5 5	4 4—5	1—2
30		Relon	galben		3 3 3	5	5 5 5	5 5	5 5	4
		Terilenă	galben		3 3 3—4	4	4—5 5 5	4—5 5	4 4 5	1
31		Relon	galben		3 4 4—5	5	5 5 5	5 5	5 5	4
		Terilenă	galben		3 3 3—4	4—5	5 5 5	4—5 4—5	4—5 4—5	2—3

(continuare)

Nr. crt.	Formula	Fibre	Nuanța	Lumină		Rezistențe				
				Zi	Xenotest	Frecare	Vaporizare	Sublimare	Termofixare	Ilizare Ega-
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
32		Relon	oranj		3 3–4 3–4	5	4–5 5 5	5 5	4–5 5	4
		Terilenă	oranj		3 3 3	4–5	5 5 5	4 5	3 4–5	1
33		Relon	roşu		1 2 3	4–5	4 5 5	4 5	4 5	2–3
		Terilenă	oranj		1 2–3 2–3	3–4	5 5 4–5	5 5	3–4 4–5	1
34		Relon	roşu		1–2 3 3–4	5	4–5 5 5	5 5	5 5	1
		Terilenă	roşu		3 3 3	4–5	4–5 5 4–5	5 5	4–5 5	1–2
35		Relon	roşu		1 1 1	2	5 5 5	4–5 5	4 5	1
		Terilenă	roşu		1 1 1	3	5 5 4–5	5 4–5	4 4	1
36		Relon	galben		3 3–4 4	4	5 5 5	5 5	5 5	2–3
		Terilenă	galben		3 3–4 4–5	4–5	4–5 5 5	3 4–5	4 2–3	1–2
37		Relon	galben		3 3 3	4	5 5 5	5 5	5 5	2–3
		Terilenă	galben		3 4 4	4–5	5 4–5 4–5	5 4–5	4 3–4	3–4
38		Relon	oranj		3 4 4	4–5	4 4–5 4–5	4–5 4–5	4–5 5	4
		Terilenă	oranj		3 3–4 4	5	5 5 4–5	5 5	4 4–5	3–4

(continuare)

Nr. crt.	Formula	Fibre	Nuanţa	Lumină		Rezistenţe				
				Zi	Xenotest	Frecare	Vaporizare	Sublimare	Termofixare	Egalizare
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
39		Relon	galben		3–4 3–4 3–4	5	5 5 5	4–5 5	4 5	1–2
		Terilenă	galben		3 3 3	4–5	4–5 4–5 4–5	4–5 5	4 4–5	1–2
40		Relon	roşu		1 2 3	5	4 5 5	4 5	2–3 5	2
		Terilenă	oranj		1 2 3	5	5 5 5	4 4–5	4 4–5	1
41		Relon	roşu		1 3 3	5	4 5 5	5 5	4–5 5	1–2
		Terilenă	roşu		2 2–3 2–3	5	5 5 5	4–5 4–5	4 4–5	1
42		Relon	roşu		1 1 1	5	4 5 5	4–5 5	5 5	1
43		Relon	galben		3 3–4 4	5	2 4 2	2–3 2	2–3 1–2	5
		Terilenă	galben		3 3–4 4	5	3–4 4–5 4–5	4 4	3–4 3–4	3
44		Relon	galben		2 3–4 4	5	4–5 5 5	4 4–5	4–5 5	2–3
45		Relon	galben		1 2 3	5	4–5 4–5 4–5	3–4 5	4 4–5	4
		Terilenă	galben		1 2 2–3	5	5 5 5	2–3 4–5	3–4 4	3–4
46		Relon	galben		3 3–4 4	5	4–5 5 5	4 5	3 5	2–3
		Terilenă	galben		2–3 4 4	4	4 5 5	4 4–5	4–5 4	1

un detergent pe bază de dodecil-benzen-sulfonat de sodiu.

Diversele rezistențe la lumină, tratamente umede, frecare, tratamente termice și proba de egalizare au fost determinate conform normelor în vigoare.

Rezistența la termofixare s-a executat într-o baie de metal topit, timp de 20 s, la 180°C pentru fibre poliamidice și la 220°C pentru fibre poliesterice.

Proba de egalizare s-a efectuat în două moduri, corespunzător tipului de fibră. Pentru fibrele poliamidice s-a utilizat metoda migrării, prin introducerea într-o flotă oarbă a 1 g/l agent de dispersie (substanță activă) și cantități egale de material vopsit și material alb, încălzindu-se 60 min la 98—100°C. La fibrele poliesterice, determinarea s-a făcut după metoda vopsirii întîrziate, prin introducerea materialului în flotă în două porțiuni la interval de 20 min, temperatura de vopsire fiind de 98—100°C.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 1.

III. Interpretarea proprietăților tinctoriale în funcție de natura și poziția grupelor funcționale (tabela 1)

1. *Influența grupei sulfon-amidice existente în componenta de diazotare*

Comparîndu-se coloranții nr. 1, 21, 43, se observă că, prin introducerea grupei sulfon-amidice în molecula colorantului, se obține o îmbunătățire a comportării produselor pe fibre poliamidice la tratamente umede și termice. Pe fibre poliesterice efectul nu este prea vizibil, dat fiind rezistențele satisfăcătoare ale produsului chiar fără aceste grupe funcționale. Introducerea grupelor sulfon-amidice determină o micșorare apreciabilă a capacității de migrare.

Efectul poziției pe care o ocupă grupa sulfon-amidică asupra proprietăților tinctoriale se remarcă în faptul că grupa sulfon-amidică în poziția para conferă în general produsului o afinitate mai bună față de fibrele sintetice și uneori un efect batocrom vizibil. Colorantul nr. 28 vopsește fibra poliesterică în nuanță roșie, iar colorantul nr. 17 în portocaliu. În majoritatea cazurilor, rezistența la lumină este mai bună la produsele cu grupa funcțională în poziția para (pe ambele tipuri de fibră).

2. *Influența grupelor β-hidroxialchil-amino existente în componentele de cuplare*

Comparînd coloranții nr. 4 și 22, conținînd grupe dietil-amino, cu coloranții nr. 5 și 24, conținînd grupe β-(hidroxietil)-amino, se remarcă faptul că o mărire a hidrofiliei produsului determină o micșorare a afinității acestuia pentru fibrele hidrofobe. Colorantul nr. 24 are afinitate scăzută față de fibrele poliesterice, vopsind numai fibrele poliamidice. În cazul produsului nr. 5, acțiunea de diminuare a afinității este neutralizată parțial de prezența restului aril la grupa sulfon-amidică. Colorantul acesta vopsește și fibrele poliesterice. Efectul de micșorare a caracterului hidrofil al colorantului îl are și prezența grupei alchil în componenta de cuplare. Produsul nr. 25 are afinitate mai mare pentru fibrele poliesterice în comparație cu colorantul nr. 24.

3. *Influența grupelor alchil- sau aril-amino existente în componentele de cuplare*

Prin alchilarea grupei amino din componenta de cuplare, produsele obținute egalizează mai bine decît cele cu grupe amino libere sau arilate (vezi coloranții nr. 3, 4, 11 în raport cu nr. 45, 44, 46 sau cu nr. 14, 15, 9).

De asemenea, produsele cu grupa amino liberă au rezistențe mai slabe la tratamente umede și la lumină, pe fibra poliamidică, decît produsele *N*-substituite.

4. *Influența hidrocarburilor aromatice policiclice condensate existente în componentele de cuplare*

Coloranții cu nucleu benzenic în componenta de cuplare au nuanță galbenă, indiferent de grupele funcționale pe care le au în moleculă. Înlocuirea nucleului benzenic cu o hidrocarbură aromatică policiclică condensată (naftalină) în componenta de cuplare are un efect batocrom cu deplasarea spectrului de absorbție. Nuanța vopsirilor pe fibre poliamidice devine roșie, ca în cazul coloranților nr. 16, 6, 18. Concomitent se observă o scădere accentuată a rezistenței la lumină și o îmbunătățire a rezistenței la sublimare.

La coloranții care au în moleculă grupa sulfon-amidică liberă, nesubstituită, se observă, în cazul trecerii de la nucleul benzenic la cel naftalinic, o îmbunătățire a rezistențelor la tratamente umede. Acest efect nu se mai observă la produsele care au grupa sulfon-amidică substituită cu un rest aril sau aril-alchil, pentru că aceste produse (cu nucleu benzenic sau naftalinic în componenta de cuplare) au ca atare rezistențe satisfăcătoare la tratamente umede.

5. *Influența substratului textil*

Comparînd comportarea coloranților cercetați pe cele două tipuri de fibre, se constată:

— egalizarea acestor produse este mai slabă pe fibrele poliesterice decît pe cele poliamidice;

— rezistențele la lumină sînt mai slabe pe fibrele poliesterice;

— rezistențele la tratamente termice sînt, de cele mai multe ori, mai slabe pe fibrele poliesterice, sau cel mult egale, dar în nici un caz mai mari.

Este posibil ca explicația să se refere la prezența grupelor sulfon-amidice în moleculă. Așa s-ar explica faptul că singurul produs care nu conține această grupă (colorantul nr. 43) are o comportare diferită, prezentînd rezistențe la tratamente termice mai bune pe fibre poliesterice.

IV. Concluzii

— Prin introducerea grupei sulfon-amidice se îmbunătățesc rezistențele la tratamente termice și umede, în special pe fibre poliamidice. Produsele cu grupa funcțională în poziția para se comportă mai bine, au afinitate mai bună și rezistență la lumină mai bună.

— Ca o consecință generală, se poate remarca faptul că, prin introducerea grupei sulfon-amidice, din cei 46 de coloranți studiați, 39 au rezistența la termofixare mai mare decît 3.

Observațiile autorilor sînt în concordanță cu constatările lui J. P. Niederhauser [1], care, lucrînd cu coloranți monoazoici de alt tip, subliniază influența favorabilă a grupei sulfon-amidice asupra rezistențelor la tratamente termice.

— Prin substituire la azot (alchilare sau arilare) se obține o îmbunătățire a rezistențelor la lumină și a capacității de migrare pe fibrele poliamidice.

— Produsele care conțin în componenta de cuplare nucleu aromatic policiclic condensat liniar prezintă o deplasare batocromă a culorii și o ameliorare a rezistenței la sublimare.

— Substratul textil influențează comportarea acestor coloranți în sensul că rezistențele la tratamente termice sînt mai bune pe fibrele poliamidice, în timp ce rezistențele la tratamente umede sînt mai bune pe fibrele poliesterice.

— Introducerea a două grupe β-hidroxietilice produce o micșorare apreciabilă a afinității față de fibrele poliesterice, deoarece, în condițiile vopsirii, hidrofilia moleculei de colorant provoacă repartizarea acestuia în direcția fazei apoase. Acest fapt este în concordanță cu teoria vopsirii fibrelor hidrofobe cu coloranți de dispersie, care presupune formarea unei soluții reale a colorantului în fibră [2, 3, 4, 5, 6].

Alți autori au observat că există o dependență între solubilitatea colorantului în apă și coeficientul lui de repartiție în direcția fibrelor hidrofobe [7, 8], în sensul că numai colorantul dizolvat în apă ar fi adsorbit de către fibrele hidrofobe. Recent, acest fenomen a fost pus din nou în discuție [9].

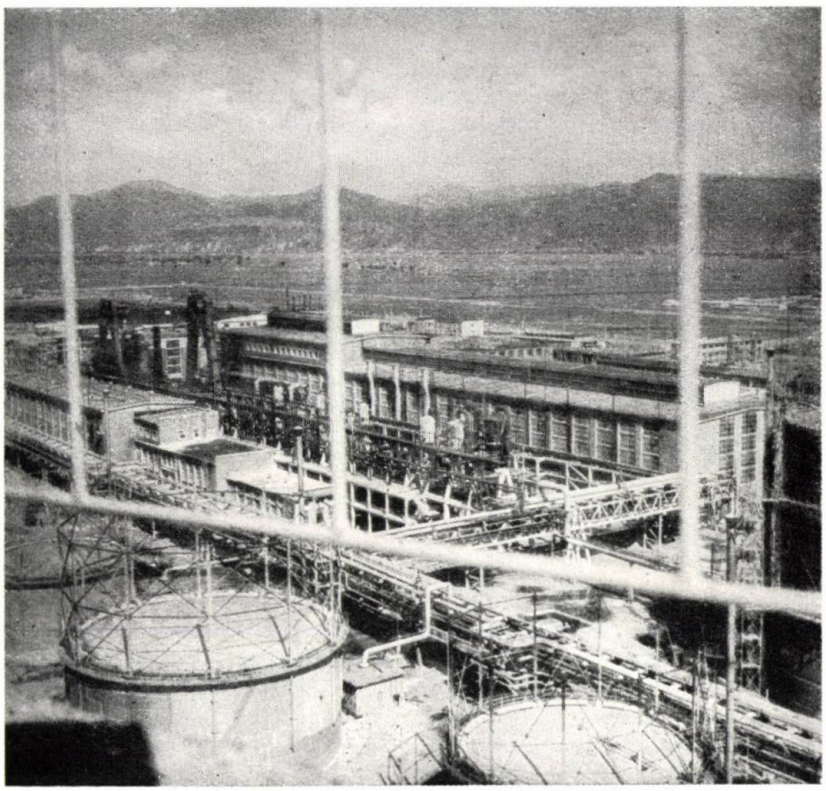
În general se admite astăzi că legarea coloranților de dispersie la fibră se datorește punților de hidrogen. Faptul a fost constatat de A. A. Harharov și N. V. Ivanova [10], care, în cazul amino-azobenzenului, ajung la concluzia că acesta se leagă ionic de fibrele poliamidice și poliesterice.

— În urma studiului efectuat s-au considerat acceptabile practic proprietățile tinctoriale ale coloranților nr. 1, 2, 4, 10, 11, 14, 21, 22, 23, 26, 31, 38.

Bibliografie

1. Niederhauser, J. P. În: Teintex, **25**, nr. 2, febr. 1960, p. 79.
2. Wickerstaff, F. G. Chimia fizică a vopsirii, Moscova, 1956.
3. Grindea, M. Tehnologia chimică, Editura de stat didactică și pedagogică, București, 1961.
4. Vinea, E. În: Industria textilă, **12**, nr. 2, febr. 1961, p. 58.
5. Vinea, E. și Drăguță, C. În: Industria textilă **12**, nr. 6, iun. 1961, p. 235.
6. Bird, C. L. În: J.S.D.C. **67**, 1951, p. 620; **71**, 1955, p. 139; **72**, 1956, p. 343; **74**, 1958, p. 688; **76**, 1960, p. 217.
7. Giles, C. H. În: Text. Res. Journal **31**, nr. 2, febr. 1961, p. 141.
8. Călin, C. și Rosenberg, S. În: Rev. Chim. **11**, nr. 1, ian. 1960, p. 20.
9. Elöd, E. și Vinh-am. În: Text. Pr. **16**, nr. 7, iul. 1961, p. 718.
10. Harharov, A. A. și Ivanova, N. V. În: Jurn. fiz. chim. **35**, 1961, p. 15.

Uzinele de îngrășăminte azotoase Roznov.



Contribuţii la cunoaşterea caracterului aromatic al unor eterocicli

Const. Albu şi
V. Bărbulescu

Caracterul aromatic, mai mult sau mai puţin pronunţat, al anumitor eterocicli — piridină, furan, tiofen, pirol etc. — a fost studiat de diverşi cercetători prin cele mai diferite metode pentru cunoaşterea limitelor analogiei care se poate face între aceşti eterocicli şi benzen.

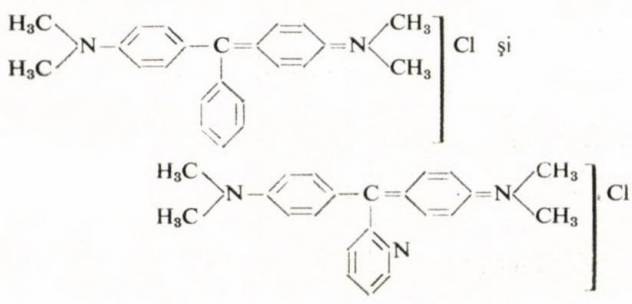
Una dintre metodele utilizate a fost şi calea sintezei de coloranţi de tip triaril-metanic şi studiul fizico-chimic al acestora. S-au sintetizat astfel coloranţi de tip trifenil-metanici [1, 2], coloranţi difenil-furil-metanici [4], difenil-tiofenil-metanici [5, 6, 7, 8] şi coloranţi piridil-metanici [9, 10]. Pe baza unor studii spectrofotometrice ale curbelor de absorbţie — studii întreprinse de alţi cercetători mai tîrziu [11, 12, 13 14, 15] — s-au elaborat anumite concluzii în privinţa caracterului aromatic al acestor eterocicli.

Pentru o mai bună stabilire a caracterului aromatic al nucleului piridinic, autorii şi-au propus sintetizarea unui colorant de tip difenil-piridil-metanic.

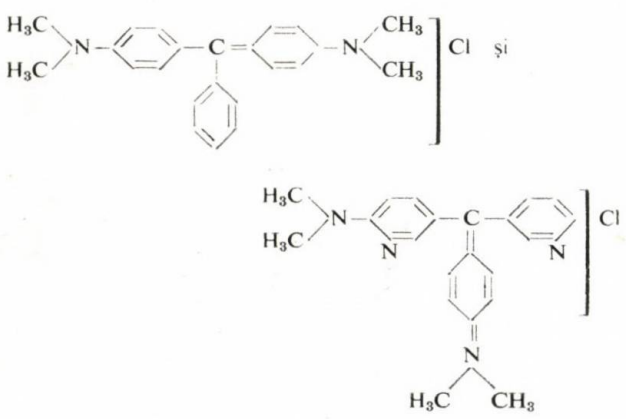
Spre deosebire de lucrările lui Krumiant şi Berezovski [9], care în general obţin coloranţi — cu unul sau mai multe nuclee piridinice — cu eteroatomul în poziţia «trei» faţă de atomul de carbon de care este legat carbonul central al moleculei şi cu gruparea auxocromă (dimetilamino) grefată pe acelaşi nucleu, autorii au propus sintetizarea coloranţilor triaril-metanici cu nucleu piridinic avînd eteroatomul în poziţia «doi» şi nucleul liber de grupări auxocrome.

S-a ajuns la concluzia că, sintetizînd un colorant asemănător cu verdele-malachit conţinînd un nucleu piridinic, acesta ar trebui să prezinte proprietăţi spectrale mult mai comparabile cu verdele-malachit decît are analogul cu două nuclee piridinice, sintetizat de Krumiant [9], în care formarea cromoforului chinoidic este împiedicată de prezenţa eteroatomului de N din nucleul piridinic.

Au fost propuse spre comparare proprietăţile spectrale ale următoarelor structuri:



spre deosebire de comparaţia pe care o face Krumiant între verdele-malachit şi colorantul său, adică structurile:



În consecinţă, pentru obţinerea acestui colorant, autorii şi-au propus utilizarea unei aldehide derivate de la piridină, şi anume α-formilpiridina în condensarea cu dimetil-anilină în locul benzaldehidei.

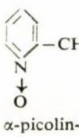
Partea experimentală

Pentru a realiza colorantul propus, a fost necesară mai întîi obţinerea aldehidei respective, care să fie apoi condensată cu dimetil-anilina. Sinteza acestor substanţe este destul de dificilă şi diversele metode cunoscute pînă acum duc la randamente destul de mici.

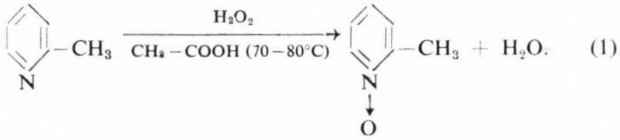
În literatura de specialitate este cunoscută metoda indicată de Kaufmann şi Vallette [16], care nu a fost utilizată, avînd un randament de circa 2%. De asemenea, este cunoscută metoda lui Lenart [17], conform căreia rezultă un amestec de piridil-aldehidă şi benzaldehidă, destul de greu de separat.

Pentru obţinerea α-piridil-aldehidei s-a aplicat o metodă mai nouă, care, deşi mai complicată — comportînd patru etape —, are un randament satisfăcător, de circa 30—35% produs pur.

Tabela 1

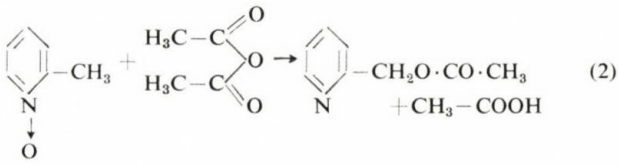
Numărul etapei	Produsul	Temperatura de fierbere, °C		Indice de refracție, n_D^{20}		Randament, %	
		literatură	experimental	literatură	experimental	literatură	experimental
1	 α-picolin-*N*-oxid	123/15 mm	104/1 mm	1,5918	1,5916	83	84
2	α-piridil-metanol-acetat	118/15 mm	84/1 mm	1,4969	1,4971	78	88
3	α-piridil-metanol	111/15 mm	91/1 mm	1,5280	1,5284	32	84
4	α-piridil-aldehidă	82/15 mm	82/15 mm	1,5389	1,5386	64	58

În prima etapă descrisă de A c h i a i [18], α-picolina se oxidează cu H_2O_2 în prezență de acid acetic glacial, la α-picolin-*N*-oxid, conform schemei:



(1)

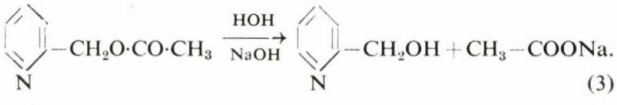
În continuare, α-picolin-*N*-oxidul se acetilează cu anhidridă acetică, conform indicațiilor date de B o e k e l h e i d e și S i n n [19] după schema:



(2)

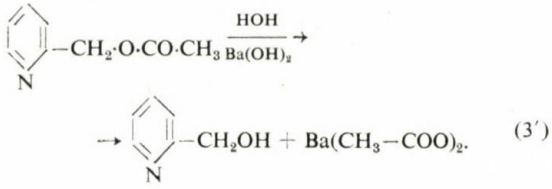
rezultînd α-piridil-metanol-acetat.

În a treia etapă de lucru, după indicațiile lui B u l i t t [20], acesta este supus hidrolizei alcaline (în prezență de NaOH) prin fierbere la reflux timp de patru ore, după care se distilă apa care antrenează și α-piridil-metanolul format:



(3)

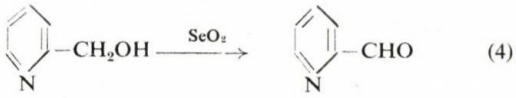
Metoda nu dă un randament prea mare, datorită faptului că se formează cu NaOH un produs solid care distilă greu și se produc degradări. Din acest motiv s-a încercat — cu bune rezultate — o modificare a metodei date de B u l i t t și s-a făcut hidroliza în prezență de $Ba(OH)_2$ în exces, în loc de NaOH:



(3′)

Excesul de $Ba(OH)_2$ a fost transformat apoi în $BaCO_3$ prin barbotare de CO_2. Se filtrează precipitatul de $BaCO_3$ la trompă și, din filtrat, se separă cu ușurință și cu bun randament α-piridil-metanolul, prin distilare în vid.

Ultima etapă de lucru o constituie oxidarea alcoolului obținut la aldehida urmărită, oxidare care se face după F u r u k a w a și K u r o i a w a [21] cu bioxid de seleniu în dioxan la 80 °C:



(4)

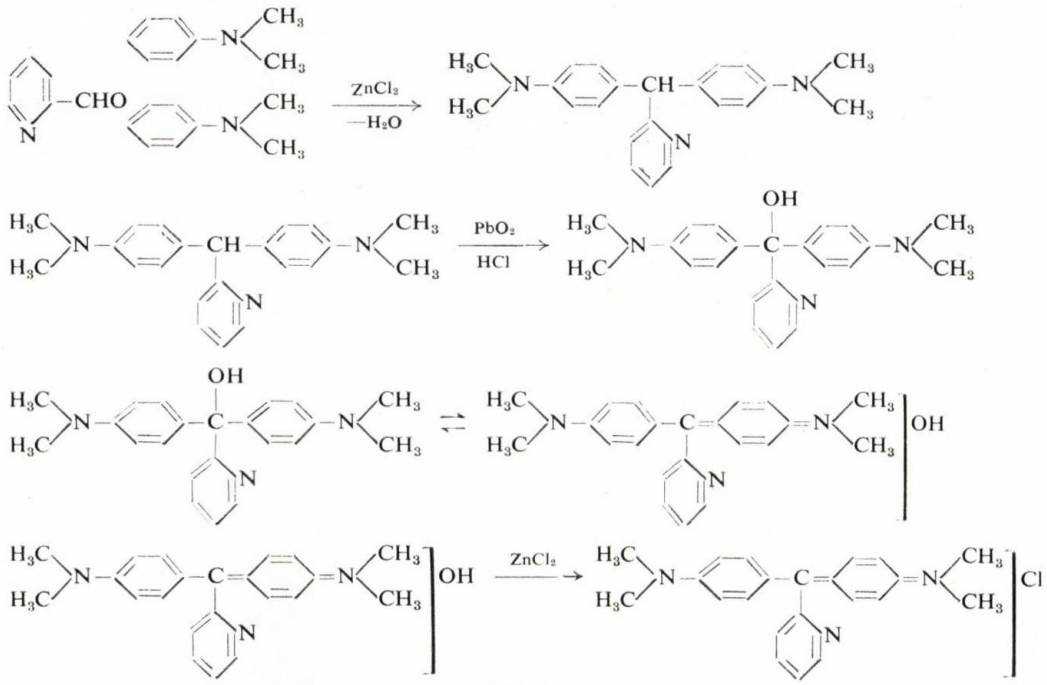
Cu un exces de SeO_2, oxidarea merge mai departe la acid; de aceea cantitatea de SeO_2 trebuie calculată exact. Separarea aldehidei din mediu se face prin distilare în vid.

Caracterizarea produșilor obținuți în diverse etape, precum și randamentele de lucru sînt redate în tabela 1.

S-a trecut la sinteza colorantului propriu-zis, procedînd în mod identic cu obținerea verdelui-malachit [2], și anume se condensează aldehida respectivă cu dimetil-anilină la raportul 1:2 în prezență de $ZnCl_2$ ca deshidratant. Prin cristalizare din alcool se obține leucobaza; aceasta se oxidează mai departe la pseudobază cu PbO_2 în mediu de HCl și se precipită colorantul sub formă de sare dublă cu $ZnCl_2$, conform schemei 1. Cum era și de presupus, datorită prezenței nucleului piridinic, leucobaza colorantului cristalizează complex cu $ZnCl_2$. Analiza cantitativă a arătat că se formează un complex de forma: $Zn(C_{22}H_{25}N_3)_2Cl_2$. Analiza acestei substanțe este dată în tabela 2.

Tabela 2

Componenți	Calculat	Găsit	Observații
Zn, %	8,1	7,9 7,98	dozat ca ZnO
N, %	10,52	10,59 10,75	—
M mol. $Zn(C_{22}H_{28}N_3)_2Cl_2$	798	790 792	—



Schema 1.

În cazul nucleului piridinic, sextetul aromatic este alcătuit din trei perechi de electroni π, ca și la benzen.

Azotul fiind însă mai electronegativ decît carbonul, se produce o deplasare generală a electronilor din nucleu spre atomul de azot. Existența atomului de azot cu un exces de electroni (mai slab legați decît în cazul oxigenului în VF) determină posibilitatea de excitare a sistemului la cuante de energie mai mici decît în cazul VF, respectiv VM. Consecința acestui fapt este efectul batocrom, constatat experimental. Participarea nucleului piridinic la efectul general de conjugare a moleculei colorantului [25] implică faptul ca acesta să absoarbă la lungimi de undă mai mari. Rezultă deci că nucleul piridinic are un caracter aromatic mai slab decît nucleul furanic și decît nucleul benzenic, deoarece electronii π, care asigură conjugarea aromatică, sînt din ce în ce mai labili în ordinea: benzen, furan, piridină.

În afară de efectul batocrom, se observă la VP și un efect hipocrom marcat față de VF și mai ales față de VM, în ambele benzi. O interpretare a acestui fapt se poate da ținînd seamă de faptul că, pe lîngă structurile de tip Kekulé (I), se mai produc în nucleul piridinic, sub influența atomului de N, și structuri cu sarcini despărțite (II):

(I *a*) (I *b*) (II *a*) (II *b*) (II *c*)

Structurile acestea influențează desigur absorbția luminii.

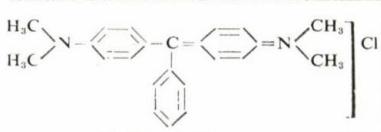
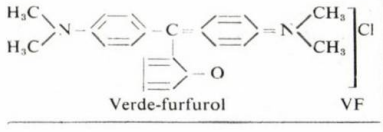
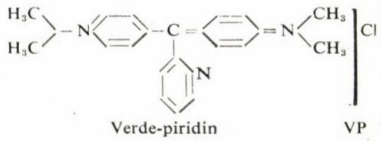
Pentru elucidarea acestui fapt s-a studiat decolorarea soluției de colorant VP în timp, măsurîndu-se după intervale de timp date extincția la λ_{max} în ambele benzi de absorbție. S-au obținut rezultatele înscrise în tabela 4.

Tabela 4

Timp, h	ε_{max} *X*	ε_{max} *Y*
0	0,205	0,177
6	0,160	0,121
12	0,112	0,084
24	0,076	0,042
48	0,038	0,018

Spectrele de absorbție ale coloranților triaril-metanici conțin în general două benzi de absorbție în vizibil [23], așanumitele benzi *X* și *Y*, care se plasează între următoarele limite: $X = 5\,000 - 7\,000$ Å; $Y = 4\,000 - 5\,000$ Å.

Tabela 3

Colorant	Banda *X*		Banda *Y*	
	λ_{max} Å	ε	λ_{max} Å	ε
 Verde-malachit VM	6 080	21,2	4 233	1.76
 Verde-furfurol VF	6 220	1,442	4 713	0,77
 Verde-piridin VP	6 262	0,205	4 433	0,177

În general, în caracterizarea coloranților triaril-metanici se studiază ambele benzi de absorbție. Valorile celor două benzi *X* și *Y* la cei trei coloranți studiați, precum și extincțiile maxime sînt rezumate în tabela 3.

Se constată din aceste valori că λ_{max} pentru VP este deplasat în banda *X* spre valori mai mari, marcînd apariția unui efect batocrom față de ceilalți doi coloranți. În banda *Y* se observă tot un efect batocrom al VP față de VM, însă mai mic ca valoare decît același efect adus de VF față de VM.

Efectul batocrom observat în ambele benzi la VF față de VM a fost atribuit labilității sistemului de electroni π ai nucleului furanic [24].

Reacția de obținere a colorantului s-a desfășurat cu un randament de circa 45% din teorie față de aldehida utilizată.

Colorantul obținut, denumit verde-piridin, a fost studiat spectral la fotometrul cu monocromator tip UM-2 sovietic, în comparație cu verdele-malachit și cu un alt colorant cu nucleu eterociclu verde-furfurol obținut anterior [4, 22].

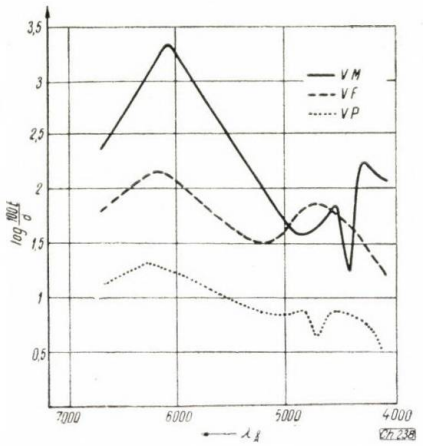
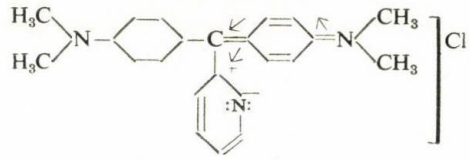


Fig. 1

Utilizîndu-se cuva de $l = 10{,}000$ mm pentru concentrații aproximativ egale cu 0,02%, se obțin curbele de absorbție din figura 1.

Se constată astfel o scădere continuă a extincției, o decolorare progresivă a soluției. Datorită acestui fapt atenția se îndreaptă în special asupra structurii (II *a*), în care, sub influența sarcinii pozitive a atomului de carbon din ciclul piridinic, se produce o deranjare a sistemului de electroni π ai grupei chinoide, în sensul formării unei duble legături între carbonul central al moleculei și ciclul piridinic, datorită unor deplasări electromere:



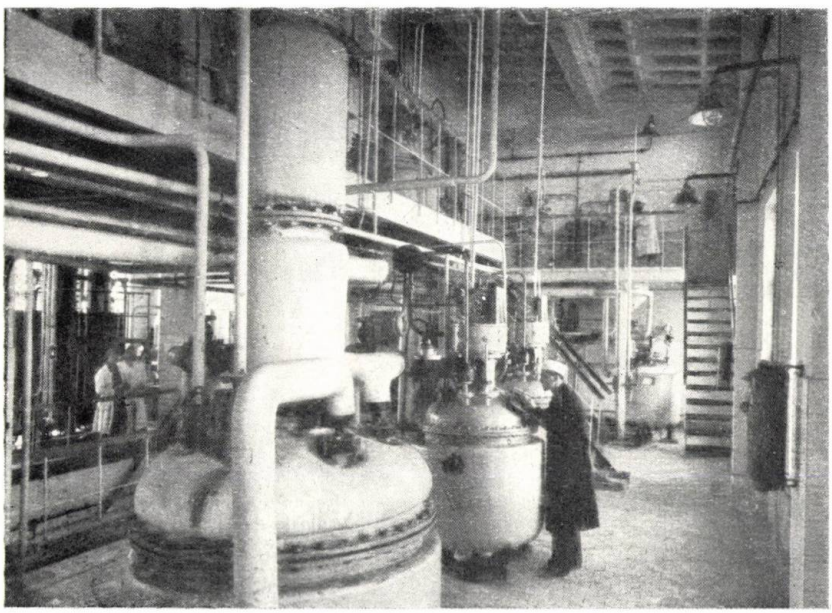
Combinația rezultată trebuie să fie incoloră sau foarte slab colorată, deoarece nucleul chinoidic, cromoforul moleculei, se transformă în nucleu benzenic.

Apariția acestei forme în soluție — probabil într-o concentrație crescîndă — se manifestă printr-o micșorare continuă a extincției, sau mai bine zis printr-o decolorare progresivă a soluției, fapt constatat experimental.

Laboratorul de chimie organică
Facultatea de chimie

Bibliografie

1. Nathanson, M. În: A. **98**, 1856, p. 267.
2. Ficher, O. În: B. **10**, 1877, p. 1625.
3. Bayer-Villinger, A. În: B. **37**, 1904, p. 2848.
4. Ficher, E. și Ficher, O. În: A. **194**, 1878, p. 242.
5. Thomas, V. În: Bull. Soc. Chim., **5**, 1909, p. 735.
6. Vlastelitza, A. În: Jur. russ. fiz. chim., **49**, 1914, p. 790.
7. Mason, C. D. și Nord, F. F. În: J. org. chem., **16**, 1951, p. 722.
8. Schenk-Rochs. W. În: B. **48**, 1915, p. 676.
9. Krumiant, I. L. și Berezovski, N. În: DAN S.S.S.R., **56**, nr. 6, iun. 1947, p. 593.
10. Cicibabin, A. E. și Krumiant, I. L. În: B. **64**, 1931, p. 2839.
11. Perekalin, V. V. și Savostianova, N. V. În: J.O.H., **7**, 1951.
12. Forster, Th. În: Z. El. Ch., **45**, 1939, p. 566.
13. Hantsch, A. În: B. **52**, 1919, p. 509.
14. Dilung, J. și Daim, B. J. În: DAN S.S.S.R., **45**, nr. 5, mai 1954, p. 1001.
15. Ramart-Lucas, P. În: Bull. Soc. Chim., **10**, 1943, p. 279.
16. Kaufmann, A. și Valette, L. G. În: B., **45**, 1912, p. 1739.
17. Lenart, G. În: B. **47**, 1914, p. 808.
18. Achiai, E. În: Jour. Org. Chem., **18**, 1953, p. 534.
19. Boekelheide, V. și Sinn, W. J. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 1286; 77, 1955, p. 1281; **80**, 1958, p. 6590.
20. Bulitt, O. și Mavnard, I. T. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 1370.
21. Furukawa, S. și Kuroiawa, Y. În: Pharm. Bull. Jap., **3**, 1955, p. 232; conf. C.A., **50**, 10092*d*, 1956.
22. Albu, C. și Strătulă, A. În: Anal. Rom. Sov. seria chim., **2**, 1955, p. 50.
23. Calvin, L. În: Chem. Rev., **25**, 1939, p. 273.
24. Albu, C. În: An. Univ. Parhon. ser. șt. nat., **16**, 1957, p. 93.
25. Rădulescu, D. În: B. **64**, 1931, p. 2223.



Un aspect de la Fabrica de antibiotice — Iași

Efectul batocrom observat în ambele benzi la VF față de VM a fost atribuit labilității sistemului de electroni π ai nucleului furanic [24].

Reacția de obținere a colorantului s-a desfășurat cu un randament de circa 45% din teorie față de aldehida utilizată.

Colorantul obținut, denumit verde-piridin, a fost studiat spectral la fotometrul cu monocromator tip UM-2 sovietic, în comparație cu verdele-malachit și cu un alt colorant cu nucleu eterociclu verde-furfurol obținut anterior [4, 22].

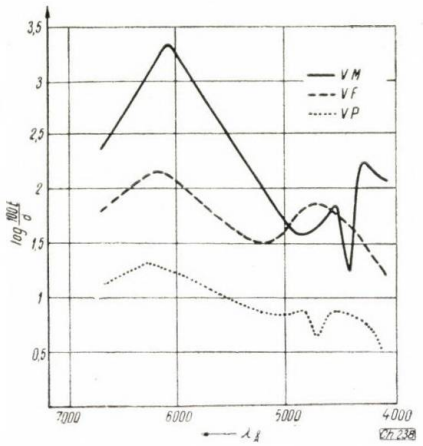
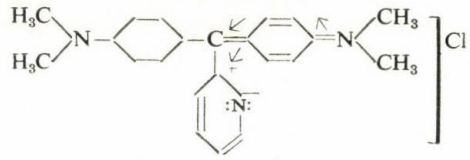


Fig. 1

Utilizîndu-se cuva de $l = 10{,}000$ mm pentru concentrații aproximativ egale cu 0,02%, se obțin curbele de absorbție din figura 1.

Se constată astfel o scădere continuă a extincției, o decolorare progresivă a soluției. Datorită acestui fapt atenția se îndreaptă în special asupra structurii (II *a*), în care, sub influența sarcinii pozitive a atomului de carbon din ciclul piridinic, se produce o deranjare a sistemului de electroni π ai grupei chinoide, în sensul formării unei duble legături între carbonul central al moleculei și ciclul piridinic, datorită unor deplasări electromere:



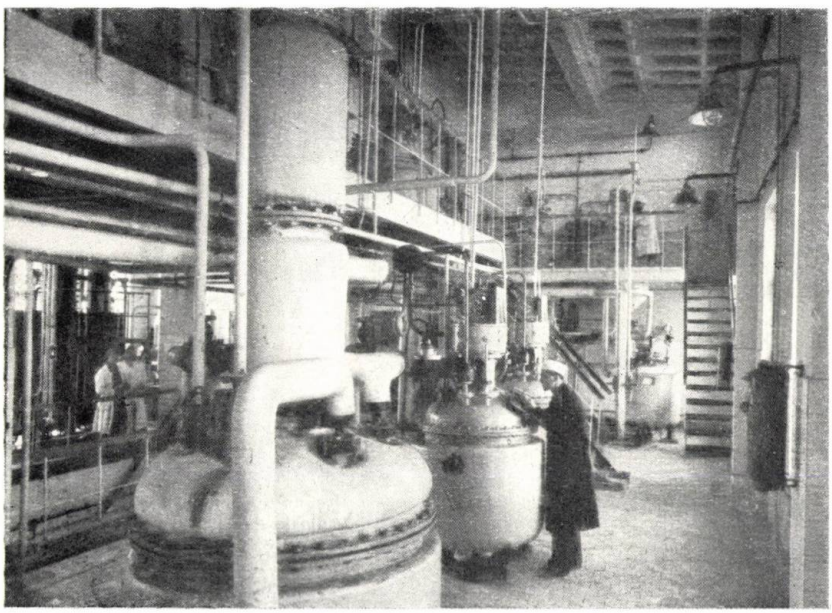
Combinația rezultată trebuie să fie incoloră sau foarte slab colorată, deoarece nucleul chinoidic, cromoforul moleculei, se transformă în nucleu benzenic.

Apariția acestei forme în soluție — probabil într-o concentrație crescîndă — se manifestă printr-o micșorare continuă a extincției, sau mai bine zis printr-o decolorare progresivă a soluției, fapt constatat experimental.

Laboratorul de chimie organică
Facultatea de chimie

Bibliografie

1. Nathanson, M. În: A. **98**, 1856, p. 267.
2. Ficher, O. În: B. **10**, 1877, p. 1625.
3. Bayer-Villinger, A. În: B. **37**, 1904, p. 2848.
4. Ficher, E. și Ficher, O. În: A. **194**, 1878, p. 242.
5. Thomas, V. În: Bull. Soc. Chim., **5**, 1909, p. 735.
6. Vlastelitza, A. În: Jur. russ. fiz. chim., **49**, 1914, p. 790.
7. Mason, C. D. și Nord, F. F. În: J. org. chem., **16**, 1951, p. 722.
8. Schenk-Rochs. W. În: B. **48**, 1915, p. 676.
9. Krumiant, I. L. și Berezovski, N. În: DAN S.S.S.R., **56**, nr. 6, iun. 1947, p. 593.
10. Cicibabin, A. E. și Krumiant, I. L. În: B. **64**, 1931, p. 2839.
11. Perekalin, V. V. și Savostianova, N. V. În: J.O.H., **7**, 1951.
12. Forster, Th. În: Z. El. Ch., **45**, 1939, p. 566.
13. Hantsch, A. În: B. **52**, 1919, p. 509.
14. Dilung, J. și Daim, B. J. În: DAN S.S.S.R., **45**, nr. 5, mai 1954, p. 1001.
15. Ramart-Lucas, P. În: Bull. Soc. Chim., **10**, 1943, p. 279.
16. Kaufmann, A. și Valette, L. G. În: B., **45**, 1912, p. 1739.
17. Lenart, G. În: B. **47**, 1914, p. 808.
18. Achiai, E. În: Jour. Org. Chem., **18**, 1953, p. 534.
19. Boekelheide, V. și Sinn, W. J. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 1286; 77, 1955, p. 1281; **80**, 1958, p. 6590.
20. Bulitt, O. și Mavnard, I. T. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 1370.
21. Furukawa, S. și Kuroiawa, Y. În: Pharm. Bull. Jap., **3**, 1955, p. 232; conf. C.A., **50**, 10092*d*, 1956.
22. Albu, C. și Strătulă, A. În: Anal. Rom. Sov. seria chim., **2**, 1955, p. 50.
23. Calvin, L. În: Chem. Rev., **25**, 1939, p. 273.
24. Albu, C. În: An. Univ. Parhon. ser. șt. nat., **16**, 1957, p. 93.
25. Rădulescu, D. În: B. **64**, 1931, p. 2223.



Un aspect de la Fabrica de antibiotice — Iași

NOUTĂȚI
tehnico-științifice

Acțiunea antidetonantă a tetraetilplumbului asupra benzinelor poate fi simțitor îmbunătățită prin adaosul unor substanțe cu acțiune sinergică. Adaosul unor asemenea substanțe, care au un preț de cost mai redus decît tetraetilplumbul, determină ca pentru obținerea aceluiași indice octanic să se folosească mai puțin tetraetilplumb sau pentru o aceeași cantitate de tetraetilplumb să se obțină un indice octanic superior. Pe baza cercetărilor efectuate s-a ajuns la concluzia că extinderea acțiunii antidetonante a tetraetilplumbului se realizează în cele mai bune condiții prin adaosuri în benzine de esteri ai acizilor monocarboxilici cu alcooli terțiari, care se descompun în cilindrii motoarelor cu formare de acizi liberi. Rezultatele cele mai bune s-au obținut la benzinele etilate bogate în fracțiuni aromatice.

La experiențele efectuate cu acidul acetic — primul acid monocarboxilic din serie — s-a constatat o acțiune sinergică optimă prin adăugarea de 15 moli acid acetic la un mol de tetraetilplumb. Acetatul de butil terțiar, care se descompune termic în acid acetic și izobutenă, are o acțiune sinergică mai redusă decît acidul liber. Experiențe numeroase s-au efectuat și cu omologii superiori ai acidului acetic, precum și cu esterii acestor acizi cu alcoolul butilic terțiar; s-a ajuns la concluzia că forma optimă de folosire a acizilor monocarboxilici ca adaos la tetraetilplumb — atît din punct de vedere economic cît și tehnic — este aceea de esteri ai alcoolului butilic terțiar. Acțiunea sinergică a acestor compuși se explică prin prelungirea menținerii suspensiei de oxid de plumb rezultat prin descompunerea tetraetilplumbului în cilindrii motoarelor, acest oxid fiind considerat de fapt agentul antidetonant.

★

Recent a fost obținut, sub formă cristalină, un nou antibiotic, cu ajutorul unei tulpini de *Streptomyces Thermophiles*. Noul antibiotic, denumit 19A, are un larg spectru de acțiune și se obține prin fermentații la temperatura de circa 40°C. Acest antibiotic deschide o nouă clasă de antibiotice, și anume aceea din tulpini termofile.

★

Prin oxidarea propilenei cu ajutorul oxigenului molecular într-un reactor confecționat din țevi de cupru cu diametru mic, pe a căror pereți stratul de oxid format are rol de catalizator, s-a obținut, într-o instalație-pilot, acroleină cu randamente bune. Pe baza numeroaselor experiențe efectuate, condițiile optime de obținere a acroleinei pe această cale sînt următoarele: presiunea de lucru 4 at; raportul propilenă: oxigen 4:1 pînă la 5:1; temperatura optimă din reactor 390°C; durata de contact 0,5 s. Producția totală de produse oxidate pe oră și litru de reactor este de 0,7 kg, din care acroleina reprezintă 0,6 kg/l și oră de reactor. În aceste condiții, gradul de conversie al propilenei este de 78%. După separarea gazelor nereacționate se obține o acroleină brută cu următoarea compoziție: acroleină 91%; aldehidă propionică 4%; acetaldehidă 3% și formaldehidă 2%.

★

Datorită elaborării unui nou procedeu de preparare a izoprenului, definitivat recent într-o instalație-pilot, producția de cauciuc sintetic de tip poliizoprenic va crește rapid în anii care urmează. Noul procedeu duce și la o scădere a prețului de cost. Acest procedeu se bazează pe condensarea izobutilenei cu formaldehida cu formare de metandioxan: prin descompunere rezultă izopren, apă și formaldehidă, care este reciclată. Se știe că izobutilena, materia primă de bază în acest procedeu, se găsește în toate fracțiunile C_4 provenite din cracarea sau din reformarea termică a fracțiunilor petrolifere. Ca materie primă în acest procedeu se pot folosi fracțiuni C_4 conținînd numai pînă la 25% izobutilenă, ceea ce constituie un avantaj. Aceste fracțiuni sînt introduse, împreună cu o soluție apoasă de formaldehidă provenită din oxidarea alcoolului metilic, într-un prim reactor, în care are loc reacția de formare a dioxanului în prezență de catalizatori acizi sub presiune la temperatura de 99°C. Fracțiunile C_4 care nu au reacționat cu formaldehida sînt separate prin distilare, iar dioxanul brut obținut este separat de subprodusele cu greutate moleculară mai mare, printr-o a doua distilare. Operația următoare constă în descompunerea dioxanului în prezență de catalizatori la presiunea atmosferică și la o temperatură de circa 400°C. Din reactor, produsele rezultate sînt separate, după o răcire prealabilă, în două straturi, unul organic, care este supus fracționării, și unul apos, care este reciclat în amestec cu soluția de formaldehidă.

Prin fracționarea stratului organic se obțin separat: izoprenul, mici cantități de izobutilenă, precum și dioxanul care nu a reacționat; ultimele două produse sînt reintroduse în circuitele corespunzătoare.

Principalele dificultăți care a trebuit să fie învinse la aplicarea practică a acestui procedeu au constat în prepararea unor catalizatori corespunzători, atît din punct de vedere chimic cît și din punct de vedere mecanic, pentru descompunerea dioxanului. În acest scop s-au făcut numeroase cercetări pentru folosirea de catalizatori în pat fix și în pat fluidizat, ajungîndu-se la concluzia că prin folosirea patului fluidizat se obțin rezultate superioare, atît în ceea ce privește randamentele cît și sub aspectul duratei de funcționare a catalizatorilor, care atinge cîteva mii de ore.

Alte dificultăți în elaborarea acestui procedeu au fost legate de coroziunea utilajelor. În acest sens, instalațiile de condensare a izobutilenei cu formaldehidă trebuie să fie confecționate din oțel inoxidabil, datorită prezenței catalizatorilor acizi și a formaldehidei.

Principalele subproduse rezultate din fabricarea izoprenului din izobutilenă și formaldehidă sînt fracțiuni de uleiuri ușoare conținînd grupe oxidrilice și constituite în special dintr-un amestec de alcooli dioxanici.

★

Recent s-au pus la punct noi procedee pentru prepararea unor monomeri vinilici pornind de la metilglucoxid. Acești monomeri, care folosesc ca materie primă zahărul, deschid noi perspective pentru industrializarea acestei materii prime vegetale. Reacția de vinilare a metilglucozidei se poate efectua fie cu ajutorul clorurii de vinil, folosind carbonatul de sodiu în proporție stoechiometrică, fie cu ajutorul acetilenei în prezența hidroxidului de potasiu drept catalizator, folosind ca mediu de reacție o soluție apoasă de tetrahidrofuran.

Produsele astfel obținute, solubile în apă, sînt supuse unui proces de carbonatare cu ajutorul zăpezii carbonice și apoi evaporate la sec. Din substanța uscată rezultată se face o extracție cu acetonă, obținîndu-se un amestec de diferiți monomeri vinilici.

Prin cromatografia pe hîrtie s-au identificat patru compuși vinilici. Dacă extracția se face cu benzen sau cu eter, se pot identifica cromatografic numai doi derivați, și anume metil-2-*o*-vinil-α, *D*-glucopiranozida și metil-di-*o*-vinil-α,*D*-glucopiranozida, la care s-au stabilit formulele de structură.

În prezent se fac cercetări legate de stabilirea condițiilor de polimerizare a acestor produși și de proprietățile polimerilor obținuți.

Pentru valorificarea apelor reziduale din industria celulozei, a fost elaborat un procedeu pentru obținerea fenolilor din lignină mai economic decît acelea care folosesc ca materii prime subproduse provenite din distilarea cărbunilor sau produse petrolifere. Originalitatea acestui procedeu constă în folosirea unui catalizator pentru hidrogenarea ligninei, care acționează selectiv prin ruperea catenelor laterale fixate pe nucleul benzenic, printr-o reacție asemănătoare celei de hidrodezalchilare folosită în petrochimie pentru obținerea benzenului din toluen. Spre deosebire însă de reacția de hidrodezalchilare a toluenului, reacția de hidrocracare a ligninei din lemn este mult mai dificilă, datorită următoarelor cauze:

— lignina rezultată din fabricarea celulozei prin procedeul sulfit conține aproximativ 5% sulf sub formă de lignosulfonat și tiolignină, care otrăvesc catalizatorii obișnuiți folosiți la hidrogenare, ca nichelul, molibdenul și cuprul, împiedicînd folosirea acestora;

— catalizatorul folosit la hidrogenarea ligninei trebuie să fie ori foarte ușor și economic recuperabil, ori atît de ieftin, încît recuperarea acestuia să nu apară necesară din punct de vedere economic;

— reacția de hidrogenare trebuie să fie relativ puțin energică pentru a îndepărta numai catenele laterale, fără însă a pătrunde în nucleul benzenic.

Toate aceste greutăți au fost înlăturate în noul procedeu elaborat, în care lignosulfonatul este separat din apele reziduale și tratat cu lapte de var pînă la atingerea unui $pH = 10{,}5$. În acest amestec se introduce catalizatorul și se încălzește la circa 150°C. Lignina precipită și se separă, obținîndu-se un produs cu circa 3% cenușă, corespunzător pentru a fi prelucrat mai departe. Aceasta este amestecată în atmosfera de gaz inert cu o fracțiune petroliferă grea, avînd un punct de fierbere inițial de circa 250°C, pentru obținerea unei paste suficient de fluidă la pompat. Această pastă este amestecată cu catalizatorul de hidrogenare în proporție de 0,5%, încălzită într-un schimbător de căldură și apoi introdusă într-un reactor de hidrocracare, în care este menținută timp de 30—60 min la o presiune de hidrogen de 23 at. În aceste condiții, lignina este transformată într-un amestec de crezoli, etilfenol, propilfenol, alcooli alifatici și cetone. Pentru separarea uleiului petrolier folosit inițial la prepararea pastei de lignină, masa brută rezultată de la hidrogenarea acestuia este distilată sub vid. Apoi fracțiunile rezultate sub formă de amestec sînt supuse unei noi distilări pentru obținerea paracrezolului și fenolilor.

★

Pentru prepararea Nylonului 7 s-a pus la punct un nou procedeu simplificat, care a fost industrializat și după care rezultă un polimer cu greutate moleculară ridicată, între 15 000 și 30 000. Noul procedeu constă în prepararea pe o cale simplificată a monomerului 7-amino-heptanoat de etil și în polimerizarea continuă a acestuia. Ca materie primă se folosește ε-caprolactona, care este transformată în esterul etilic al acidului 7-amino-heptanoic. Esterul este apoi încălzit între 90 și 100°C în prezența apei, aceasta din urmă fiind eliminată împreună cu o anumită cantitate de alcool care se formează.

Prin ridicarea temperaturii la 270°C, procesul de polimerizare se desăvîrșește. Sinteza esterului etilic al acidului amino-heptanoic comportă, conform acestui procedeu, patru faze: caprolactona reacționează cu acidul clorhidric în prezența clorurii de zinc, obținîndu-se acidul cloro-6-hexanoic, care intră în reacție cu alcoolul etilic, formîndu-se esterul clorurat. Acesta este tratat cu cianură de sodiu și redus apoi în prezența nichelului, pentru a se obține esterul acidului 7-amino-heptanoic. Prin încălzirea acestuia timp de cîteva ore cu apă deionizată la temperaturi variind între 90 și 100°C, se obține un produs solid alb, avînd aspectul unei ceri, a cărui analiză a arătat că este un amestec de acid 7-amino-heptanoic, de acid dimerizat și de ester. Continuîndu-se încălzirea la o durată de 1—4 ore la 270°C, se obține polimerul Nylon 7. Întregul proces este industrializat în instalații continue. Pe parcursul elaborării acestui procedeu s-au făcut cercetări privind stabilitatea și condițiile de polimerizare a următorilor șapte esteri ai acidului 7-amino-heptanoic: metilic *n*-propilic, etilic, *n*-butilic, 2-butilic, ciclohexilic, feniletilic și etilhexilic. S-a constatat că dintre toți aceștia, esterul etilic este cel mai stabil la depozitare, polimerizînd în același timp cel mai ușor prin ridicarea temperaturii.

Cercetările efectuate asupra păturilor superioare ale atmosferei au dus la descoperirea unei viitoare surse de sulf, existentă sub formă de aerosol. Acest strat de aerosoli are o grosime de circa 5 kilometri și, la altitudini foarte mari, are un conținut foarte ridicat în sulf, pînă la 85%. El mai conține de asemenea mici cantități de silice, fier și aluminiu. Se crede că acest strat de sulf provine din descompunerea hidrogenului sulfurat existent la altitudini foarte mari, sub acțiunea ozonului și a luminii solare.

★

Acidul tiolactic a început să fie fabricat pe cale industrială în cantități din ce în ce mai mari datorită cerințelor crescînde pentru acest produs. El este folosit la stabilizarea soluțiilor de vitamina B_1 și C, întrucît împiedică formarea unui precipitat prin încălzire. De asemenea acidul tiolactic și disulfura sa sînt folosiți la stabilizarea bisulfitului de sodiu, deoarece întîrzie oxidarea acestuia.

În industria produselor cosmetice, acidul tiolactic poate fi folosit în locul acidului tioglicolic în fabricarea produselor necesare ondulării permanente și la cremele depilatorii. În industria chimică, acidul tiolactic este folosit la separarea unor pămînturi rare, precum și la fabricarea unor mercaptali și mercaptoli.

★

Pentru prepararea cianului s-a elaborat un nou procedeu, care constă în oxidarea acidului cianhidric cu bioxid de azot în prezență de catalizatori, conform reacției:

$$2HCN + NO_2 \rightarrow (CN)_2 + NO + H_2O.$$

Drept catalizatori se folosesc săruri de sodiu, magneziu și calciu. La presiunea atmosferică, reacția decurge cu randamente foarte bune, în proces continuu, la temperaturi variind între 200 și 350°C. Un alt avantaj al acestui procedeu constă în faptul că reacția nu duce și la formarea de produse secundare: oxidul de azot rezultat, separîndu-se ușor, este oxidat cu ajutorul aerului sau oxigenului la bioxid de azot și apoi reintrodus în circuit. Din datele experimentale rezultă că randamentele optime sînt de 73,3% față de acidul cianhidric, respectiv 100% față de bioxidul de azot, folosind drept catalizator clorura de magneziu pe suport de piatră ponce, la temperatura de lucru 350°C și raportul molar $HCN:NO_2 - 2{,}7:1$.

★

Pentru fabricarea cauciucului polibutadienic s-a pus la punct un nou procedeu pentru extracția butadienei de calitate corespunzătoare condițiilor sale de polimerizare. Acest procedeu, aplicat la nivel industrial, se bazează pe o distilare extractivă cu ajutorul acetonitrilului. Fracțiunea C_4 brută, care conține hidrocarburi saturate, mono- și diolefine, provenite de la instalația de dehidrogenare a butanului, este vaporizată și introdusă pe la mijlocul unei coloane, în care vine în contact cu o soluție de acetonitril conținînd pînă la 10% apă. Olefinele sînt dizolvate în solvent, care se evacuează pe la partea inferioară a coloanei, și trimise într-o instalație de spălare, care permite separarea butadienei. Aceasta este supusă unei purificări, obținîndu-se astfel o butadienă cu o puritate de minimum 98%.

★

Procedeul de obținere a bioxidului de titan, care constă în atacul minereului cu acid sulfuric, urmat de hidroliza sulfatului de titanil și de calcinarea bioxidului de titan hidratat rezultat din această hidroliză, a fost înlocuit cu un alt procedeu mai economic. Acesta constă în oxidarea tetraclorurii de titan cu oxigen sau cu aer îmbogățit în oxigen, obținîndu-se un produs calitativ superior, mai rentabil din punct de vedere economic și cu un randament în titan de 95%. Acest procedeu a început să fie industrializat simultan în mai multe țări, datorită avantajelor multiple pe care le prezintă în comparație cu vechiul procedeu.

Rubrica tînărului inginer

O nouă metodă de intensificare a procesului de absorbție

R. Z. Tudose

Cele mai eficace metode de intensificare a proceselor dintre gaze și lichide sînt acelea care se bazează pe mărirea suprafeței de contact între faze, pe creșterea bruscă a turbulenței și pe reînnoirea continuă a contactului dintre faze. Una dintre aceste metode, care a dat rezultate foarte bune, este contactul între faze în strat spumat.

În această lucrare se studiază o metodă de intensificare a procesului de absorbție prin acționare în fază gazoasă. Metoda constă în pulsarea fazei gazoase cu ajutorul unei pompe cu piston fără supape. Acțiunea pulsatorie are ca rezultat crearea de turbulență în faza gazoasă și, în același timp, cu ajutorul fazei gazoase se poate acționa asupra fazei lichide. O curgere pulsatorie este accelerată și întîrziată continuu. În aceste perioade au loc intensificări ale transferului de masă, întrucît straturile-limită, care formează principala rezistență în transferul de masă, nu sînt complet dezvoltate și gradientul de concentrație este mare.

Modul de lucru

Studiul fiind foarte vast, în prima parte s-a studiat fenomenul primar al procesului: absorbția într-un film de lichid ce curge pe un perete vertical.

Pentru experimentare s-a folosit sistemul aer-amoniac-apă. Experiențele au fost făcute la o viteză a aerului de 0,676 m/s și la densități de stropire cuprinse între 95 și 2 000 kg/m. h, la diferite amplitudini și frecvențe ale pulsațiilor. Amplitudinea a variat între 0,05 și 0,30 m, iar frecvența între 1 și 20 Hz. Au fost luate ca termen de comparație experiențele repetate în aceleași condiții, însă fără pulsarea mediului. Rezultatele au servit la calculul coeficientului total de absorbție, a cărui valoare dă indicații asupra intensificării procesului.

Rezultate

Experiențele au fost conduse în primul rînd în sensul studierii factorilor principali ai intensificării: amplitudinea și frecvența pulsațiilor.

În figura 1 se dă variația coeficientului total de absorbție cu frecvența, la diferite amplitudini ale pulsațiilor, la viteză și densitate de stropire constante.

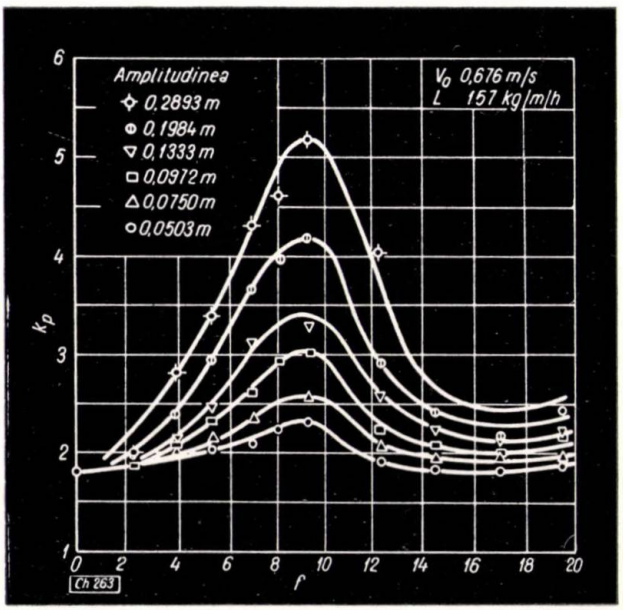
Coeficientul total de absorbție crește foarte mult cu frecvența pulsațiilor. Creșterea are un maxim la frecvența de 9,33 pulsații pe secundă. La frecvențe mai mari, coeficientul scade, are un minim la frecvența de aproximativ 17 pulsații pe secundă, după care urmează o nouă tendință de creștere.

Intensificarea procesului crește cu amplitudinea pulsațiilor, iar maximul de intensificare se menține pentru toate amplitudinile la aceeași frecvență. Din figura 2 rezultă că coeficientul total de absorbție crește direct proporțional cu amplitudinea pulsațiilor. Creșterea pantei dreptelor cu frecvența indică o creștere în același sens a intensificării procesului, după cum rezultă și din figura 1.

Maximul de intensificare a procesului la o anumită frecvență, indiferent de densitatea de stropire, se explică printr-o acțiune mai intensă a fazei gazoase asupra fazei lichide la frecvența respectivă. Acest fapt a fost verificat experimental și va fi expus împreună cu alte probleme mai amănunțit în lucrarea în extenso.

Acțiunea curentului de aer pulsat asupra filmului de lichid în curgere poate fi observată și vizual. Valurile ce se formează pe suprafața filmului în curgere se deplasează în jos, însă sub acțiunea pulsațiilor viteza este variabilă. În limite mari se poate aprecia o accentuare a caracterului de curgere pulsatorie a valurilor în jurul frecvenței de 9,33 perioade pe secundă.

Fig. 1. Variația coeficientului total de absorbție cu frecvența pulsațiilor.



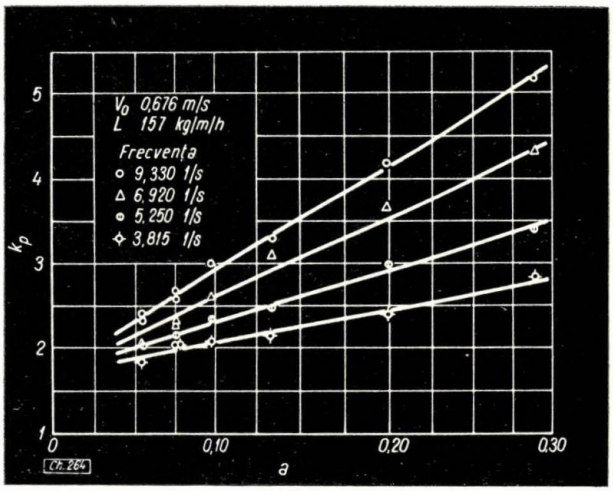


Fig. 2

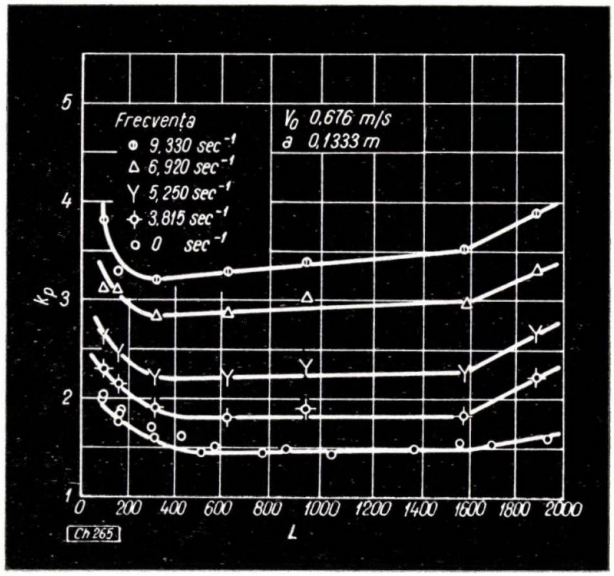


Fig. 3

Fig. 2. Variația coeficientului total de absorbție cu amplitudinea pulsațiilor.

Fig. 3. Variația coeficientului total de absorbție cu densitatea de stropire.

La frecvențe mai mari, influența curentului gazos pulsat asupra filmului de lichid scade.

Existența maximului de acțiune a curentului gazos pulsat asupra fazei lichide, la frecvența de 9,33 perioade pe secundă, explică maximul de intensificare la această frecvență.

Cea mai mare intensificare obținută este 210%; coeficientul total de absorbție a crescut de la 1,92 la 5,97 kmoli/m².h.at.

Variația coeficientului total de absorbție cu densitatea de stropire este dată în figura 3.

Curbele pentru curgerea pulsatorie au aceeași formă ca și pentru curgerea staționară. La densități mici de stropire, coeficientul de absorbție scade, apoi rămîne constant sau crește relativ puțin pînă la o densitate de stropire corespunzătoare unui $Re \simeq 1600$, după care urmează o creștere foarte mare, în special în curgerea pulsatorie. În figura 3 s-a reprezentat numai domeniul de frecvențe cuprins între 0 și 9,33 s^{-1}.

Studiul celorlalți factori, precum și studiul absorbției în coloane cu umplutură formează obiectul unor cercetări care se efectuează în prezent.

Pulsarea mediului gazos în procesul de absorbție poate constitui o metodă de intensificare, întrucît cu un consum mic de energie se pot obține intensificări foarte mari. Pentru practică prezintă interes domeniul de frecvențe cuprins între 200 și 560 pulsații pe minut.

Lucrarea a fost primită în redacție la 9.04.1962.

Notații

a – amplitudinea pulsațiilor, m;
f – frecvența pulsațiilor, 1/s;
k_p – coeficientul total de absorbție în condiții de pulsare, kmol/m²·h·at;
L – densitatea de stropire, kg/m·h.

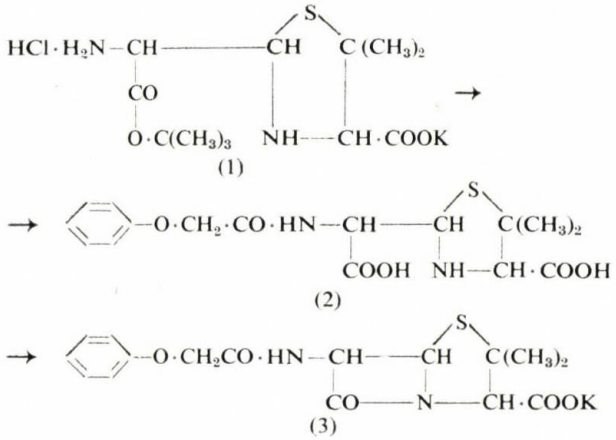
Laboratorul de operații și aparate
Institutul politehnic-Iași

Progrese recente în chimia penicilinei

Penicilina a rămas în prezent compusul antibiotic cel mai mult utilizat în terapeutică, cu toate că s-a obținut un număr foarte mare de substanțe antibiotice după descoperirea ei, dintre care unele sînt eficace contra microorganismelor rezistente la penicilină, iar altele au o gamă mai largă de activitate.

Sinteza totală a penicilinei a fost realizată în anul 1956, în modul următor: clorhidratul esterului terțiar-butilic al acidului *D*-α-4-carboxi-3,5-dimetil-2-tiazolil-α-aminoacetic (1) a fost transformat, cu ajutorul clorurii acidului fenoxiacetic, în prezența trietilaminei, în derivatul fenoximetil și apoi – prin eliminarea grupei terțiar-butilice și prin saponificare cu acid clorhidric – în acid liber (2). Prin ciclizarea acestuia cu ajutorul *N*,*N*′-diciclohexil-carbodiimidei s-a obținut fenoxi-metil-penicilina (3), cunoscută sub denumirea de penicilina V.

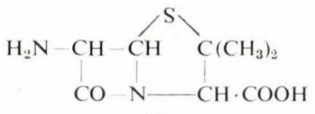
Această sinteză originală, deosebit de frumoasă, a rămas însă fără nici o aplicare practică, pe de o parte din cauza randamentelor reduse în penicilină (10–12%), iar pe de altă parte din motive economice, deoarece necesită folosirea unor materii prime scumpe și greu accesibile, fapt care a determinat



exploatarea în continuare a procesului de fermentare industrial, rentabil din toate punctele de vedere. O altă dificultate tehnică foarte serioasă este cauzată de faptul că, la sinteza penicilinei V, se formează un amestec din cele două forme stereoizomere *D* și *L*, dintre care însă numai forma *D* are o activitate antibiotică, motiv care implică o separare dificilă a acestora. Astfel, sinteza totală a penicilinei nu a putut fi aplicată industrial.

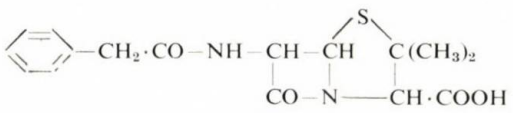
În anul 1943, descoperitorul penicilinei, profesorul A. Fleming spunea: « Chimiștii vor fi capabili să modifice molecula penicilinei, astfel încît se vor sintetiza derivați noi, cu o activitate mai puternică și cu o gamă mai largă de eficacitate, prin care vor fi învinse bolile incurabile pînă în prezent ».

Această prevedere a devenit o realitate, prin descoperirea acidului 6-amino-penicilanic (4) în anul 1957, în culturile microorganismului *Penicillium chrysogenum* și prin izolarea acestuia în stare pură, în anul 1959:



(4)

A fost cunoscut de multă vreme faptul că se pot obține diferite tipuri de peniciline din culturile de *Penicillium chrysogenum*, prin adăugarea diverșilor precursori, în condiții bine stabilite. Astfel, printr-un adaos de acid fenilacetic, sau fenoxiacetic, se obține penicilina G (5), respectiv penicilina V:



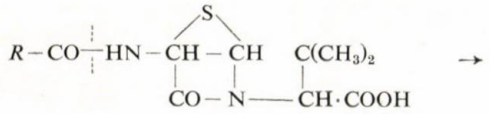
(5)

În cazul omiterii adaosului de precursori se formează — pe lîngă cantitățile mici de penicilină, ca produs principal —, acid 6-amino-penicilanic, fapt de o importanță deosebită. Prin obținerea, respectiv prin izolarea, acidului 6-amino-penicilanic în stare pură, chimistul are la dispoziție tocmai acea parte a moleculei din penicilină, a cărei sinteză prezintă dificultatea cea mai mare din punct de vedere tehnic. Introducerea catenelor laterale, caracteristice diferitelor tipuri de peniciline cunoscute, sau a altor substituenți noi, neîntîlniți în penicilinele naturale, este o operație relativ simplă, care poate fi efectuată ușor în industrie.

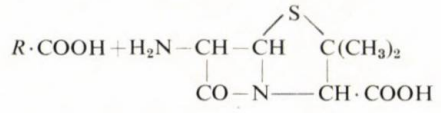
Penicilinele semisintetice, care rezultă prin substituirea grupei aminice din acidul 6-amino-penicilanic cu diverse grupe organice pot fi obținute după necesități, în vederea realizării produselor cu efectele cele mai diferite.

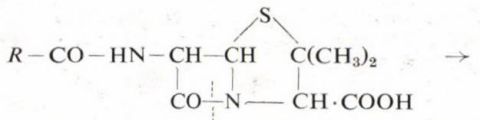
Acidul 6-amino-penicilanic este un compus cristalizat, incolor, cu p.t. = 208—209°C; este stabil la acizi și se descompune în prezență de alcalii. El are un efect antibiotic slab și este distrus de penicilinază, la fel ca și penicilinele naturale.

Acidul 6-amino-penicilanic se obține, în prezent, fie direct prin fermentare din culturile de *chrysogenum*, fie prin degradarea enzimatică a penicilinei V, cu ajutorul anumitor ciuperci, sau prin degradarea penicilinei G, cu ajutorul bacteriilor. În ambele cazuri, degradarea are loc prin scindarea catenei laterale (6) cu enzima amidază, spre deosebire de penicilinază, care atacă molecula penicilinei, prin deschiderea inelului β-lactamic (7). În acest caz nu se formează acidul 6-amino-penicilinic, ci acidul peniciloic (8), care nu poate fi folosit la sinteza penicilinei.

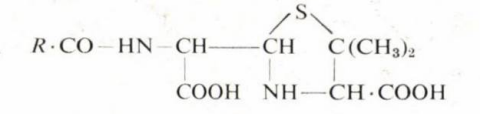


(6)





(7)



(8)

Reacția cu amidaza poate fi reversibilă în anumite condiții.

Obținerea penicilinelor semisintetice din acidul 6-amino-penicilanic poate fi realizată după mai multe metode, și anume:

— prin reacția cu clorura acidului respectiv, în mediu anhidru sau semiapos;

— prin reacția cu anhidrida acidului în mediu semiapos;

— prin reacția cu acidul liber în prezența unui reactiv de cuplare, ca de exemplu carbo-diimida de *N,N'*-diciclohexil;

— prin reacția unui derivat « activat » al acidului, în prezența enzimei amidază.

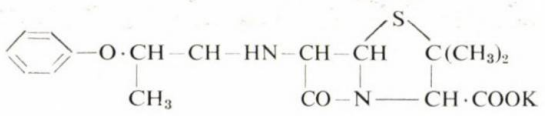
Prin prepararea penicilinelor semisintetice se urmăresc două obiective la fel de importante din punct de vedere terapeutic. Acestea sînt:

— obținerea penicilinelor active contra stafilococilor rezistenți la penicilinele naturale, pe care le degradează — pe cale enzimatică — cu ajutorul penicilinazei produse de ei;

— obținerea penicilinelor rezistente la acizi, care sînt eficace și contra bacteriilor gram-negative și care, datorită rezistenței la acizi, pot fi administrate oral.

Cazul ideal — încă neatins — ar fi un produs care ar satisface ambele condiții. În afară de aceste condiții principale, o penicilină ideală trebuie să fie netoxică, activă în prezența substanțelor proteinice, să atingă o concentrație utilă în sînge la administrarea dozelor terapeutice normale și să nu cauzeze reacții alergice prin sensibilizarea bolnavilor.

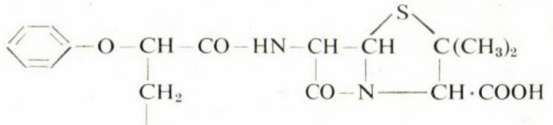
Prima penicilină sintetică produsă industrial, în luna septembrie a anului 1959, a fost α-fenoxietil-penicilina (9), denumită Bioxil (feneticilina):



(9)

Acest compus este eficient la administrarea orală, dînd concentrații mai mari în sînge decît penicilina V și arată o activitate ceva mai mare in vitro contra unor specii de stafilococi producători de penicilinază. Avînd în vedere faptul că molecula feneticilinei conține un atom de carbon asimetric în catena laterală și că acidul 6-amino-penicilanic este optic activ, această penicilină se obține la sinteză sub formă de amestec din doi epimeri, care au aceeași eficacitate împotriva stafilococilor și a streptococilor.

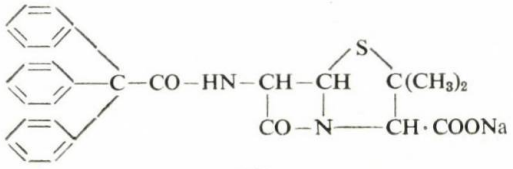
Un compus omolog, α-fenoxi-*n*-propil-penicilina (10):



(10)

este la fel de rezistentă la acizi ca penicilina V și feneticilina; ea dă o concentrație mai mare în sînge și este ceva mai activă in vitro contra stafilococilor decît feneticilina.

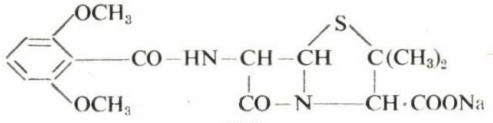
În căutarea penicilinelor rezistente la penicilinază, a fost sintetizată trifenilmetil-penicilina (11), care este complet rezistentă la această enzimă:



(11)

Acest compus însă, probabil din cauza moleculei prea mari, se resoarbe foarte greu la administrare prin injecţii intramusculare.

Sinteza 2,6-dimetoxi-fenil-penicilinei (Celbenin, Meticilină) (12) a avut o importanţă deosebită, deoarece acest compus este foarte eficace contra stafilococilor rezistenţi la penicilina G, respectiv contra speciilor producătoare de penicilinază:



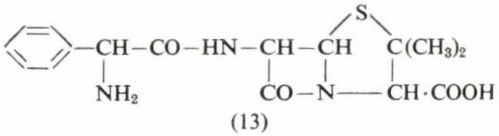
(12)

Se pare că rezistenţa trifenilmetil-penicilinei şi a meticilinei faţă de penicilinază se datoreşte configuraţiei sterice, care — prin impedimentul steric — exclude interacţiunea dintre enzimă şi substanţă.

Deosebit de important este faptul că, din punct de vedere teoretic, meticilina stimulează puternic formarea penicilinazei de către stafilococi, cu toate că aceasta nu are nici un efect de degradare asupra ei.

Cu toate aceste avantaje, meticilina prezintă şi unele deficienţe, ca de exemplu aceea de a nu putea fi administrată decît intramuscular, or injecţiile sînt uneori foarte dureroase.

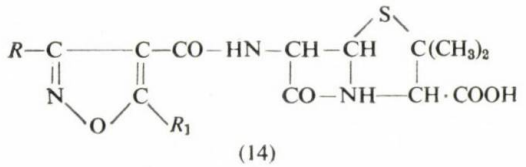
O altă penicilină semisintetică, 6-[*D* (—)-α-amino-fenilacetamido-penicilina (13) (Penbritin), este nu numai rezistentă la acizi, dar este şi foarte eficace contra microorganismelor gram-negative, atît in vitro, cît şi in vivo, precum şi contra stafilococilor şi streptococilor:



(13)

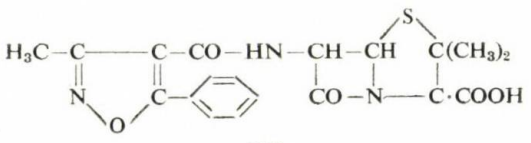
Penbritinul este prima penicilină cu o gamă largă de activitate, care poate fi administrat oral. Dintre organismele gram-negative acest produs este activ contra microorganismului *E. coli* şi a multor organisme coliforme, precum şi împotriva microorganismelor *Proteus*, *Salmonella*, *Shigella* şi *H. influenzae*. În multe privinţe, produsul are un efect similar cu cloramfenicolul şi cu tetraciclinele şi poate fi administrat cu succes în tratamentul infecţiilor căilor urinare, ca şi în acela al multor infecţii gastro-intestinale, ca de exemplu la febra tifoidă şi la bronşite cronice.

Primii reprezentanţi ai seriei penicilinelor semisintetice cu catene laterale heterociclice sînt izoxazolil-penicilinele, disubstituite în poziţiile 3 şi 5 ale nucleului izoxazolic (14):



(14)

Aceşti compuşi sînt rezistenţi la acizi şi pot fi administraţi oral. Produsele cele mai active sînt acelea care au în poziţia 3, adică în poziţia orto, faţă de grupa carbonilică din catena laterală a penicilinei, o grupă fenilică sau fenilică substituită. Compusul cel mai eficient pînă în prezent este 5-metil-3-fenil-oxazolil-penicilina (15):

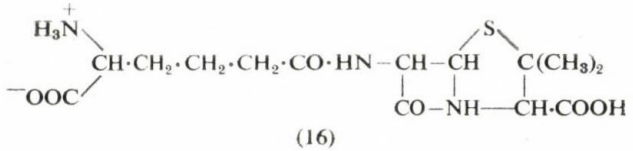


(15)

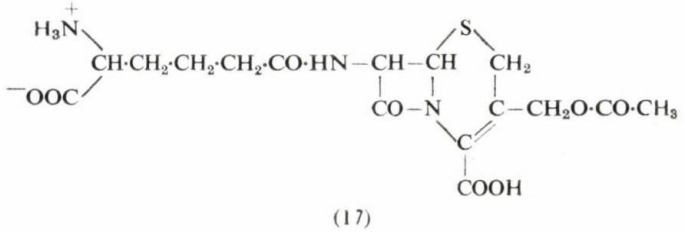
care a fost obţinut din clorura acidului 5-metil-3-fenil-izoxazolil-carboxilic şi din acid 6-amino-penicilanic în soluţie acetonică în prezenţă de bicarbonat de sodiu.

Compuşii menţionaţi se află încă în stadiu de experimentare clinică.

O grupă foarte interesantă, înrudită cu penicilinele, o constituie cefalosporinele. Acestea sînt substanţele antibiotice produse de microorganismul *Cephalosporium salmosynnematicum* şi au o activitate mult mai scăzută decît penicilinele. Pînă în prezent au fost obţinute din culturile de fermentare ale microorganismului cefalosporina N (16) şi cefalosporina C (17):



(16)

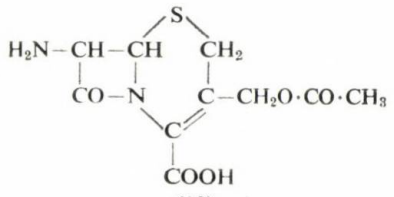


(17)

Cefalosporina N este, din punct de vedere chimic, *D*-4-amino-4-carboxibutil-penicilina. Acest compus are proprietăţi hidrofile foarte pronunţate din cauza grupelor polare din catena laterală. Produsul are o activitate foarte redusă faţă de stafilococi (mai puţin de 1% din activitatea penicilinei G), dar este foarte eficace contra microorganismului febrei tifoide şi se administrează în terapia acesteia, sub denumirea de sinematina B.

Eliminînd prin acetilare caracterul pozitiv al grupei amino din catena laterală, creşte activitatea contra stafilococilor, scade însă concomitent efectul contra microorganismului *Salmonella typhi*. Cefalosporina N este distrusă repede de penicilinază.

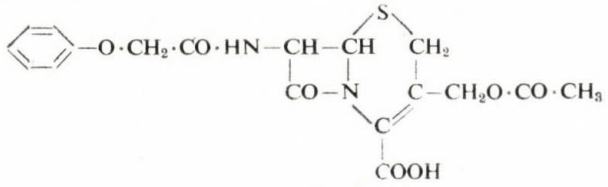
La obţinerea fermentativă a cefalosporinei N, se formează şi cantităţi mici de cefalosporină C. Catena laterală a acestui compus este formată, de asemenea, din radicalul acidului α-amino-adipic; aceasta este legată însă prin grupa δ-carboxilică de ciclul β-lactamic, care este condensat cu heterociclul dihidro-tiazinic, hexaciclic, spre deosebire de penicilinele care conţin în molecula lor un nucleu tiazolidinic, pentaciclic. Prin eliminarea catenei laterale se obţine scheletul cefalosporinei, denumit acid 7-amino-cefalosporanic (18):



(18)

Cefalosporina C este netoxică şi activă contra stafilococilor rezistenţi.

Prin acilarea grupei aminice a acidului 7-amino-cefalosporanic cu clorură de fenilacetil, s-a obţinut compusul fenilacetilic (19):

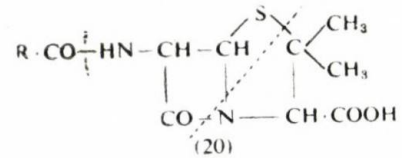


(19)

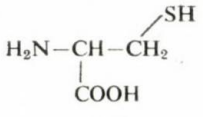
care este aproximativ de 100 de ori mai eficace in vitro contra stafilococilor producători de penicilinază decît cefalosporina C.

În mod similar au fost sintetizaţi şi alţi compuşi activi din acid 7-amino-cefalosporanic cu clorura acidului fenoxipropionic, sau cu clorurile altor acizi.

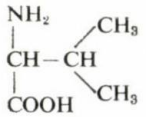
Referitor la biogeneza penicilinelor, la o observare atentă a moleculei se vede (20) că aceasta este constituită din aminoacizi obişnuiţi, şi anume din cisteină (21) şi valină (22) şi dintr-un acid *R*.COOH, care formează catena laterală:



(20)

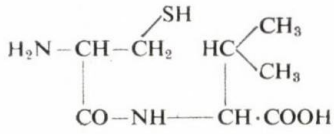


(21)



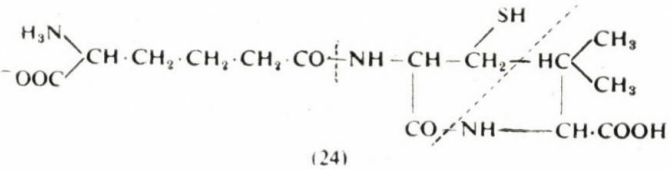
(22)

Dispeptida cisteinil-valina (23) conţine scheletul complet al acidului 6-amino-penicilanic:



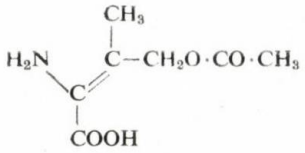
(23)

iar scheletul cefalosporinei N derivă din tripeptida δ-(α-amino-adipil)-cisteinil-valina (24):



(24)

Pentru explicarea formării acidului 7-amino-cefalosporanic, se presupune existenţa intermediară a α,β-dehidro-γ-hidroxivalinei (25):



(25)

Faptul că se pot efectua modificări foarte importante şi chiar uneori radicale asupra moleculei penicilinei, fără distrugerea activităţii antibiotice, dovedeşte că este încă posibilă realizarea unui progres însemnat în chimia penicilinelor.

□ □

Unele măsuri necesare la manipularea borhidrurii de sodiu

În mediu acid, borhidrura de sodiu ($NaBH_4$) se descompune energic dînd naştere la importante cantităţi de hidrogen. Din acestă cauză este folosită în ultimul timp din ce în ce mai mult ca agent de reducere în industria de sinteză organică. Descompunerea borhidrurii de sodiu poate avea loc în anumite condiţii cu o explozie puternică, însoţită de aprinderea hidrogenului dezvoltat.

Indicaţiile din literatură arată că prin dizolvarea borhidrurii de sodiu în soluţii alcaline la un $pH > 9$ se elimină pericolul de explozie, viteza de descompunere a borhidrurii de sodiu în aceste condiţii fiind de cel mult 1% pe zi.

Cu toate acestea, într-o uzină din străinătate, în care se lucrează cu borhidrură de sodiu în mediu alcalin, a avut loc o explozie puternică, urmată de aprinderea unei mari cantităţi de lichid inflamabil, aflată într-o instalaţie care a fost distrusă prin explozie, şi de aprinderea hidrogenului degajat în cursul descompunerii borhidrurii de sodiu. Cercetările efectuate pentru analizarea cauzelor exploziei au dus la următoarele concluzii:

— explozia a avut loc într-un rezervor intermediar de borhidrură de sodiu confecţionat din oţel inoxidabil şi avînd o capacitate de 2 500 l. În acest rezervor soluţia alcalină de borhidrură de sodiu a fost introdusă la temperatura de 15°C temperatură care nu a putut fi însă menţinută datorită faptului că s-a înfundat conducta de răcire;

— contrar afirmaţiilor din literatură borhidrura de sodiu se descompune într-o măsură apreciabilă chiar pînă la un $pH = 10{,}5$, eliberînd o cantitate de energie destul de mare pentru a provoca, în caz de răcire insuficientă, ridicarea temperaturii şi concomitent cu aceasta accelerarea descompunerii ei;

— în timp ce în vase deschise căldura reacţiei de descompunere se îndepărtează în mare măsură şi prin evaporarea soluţiei — reacţia ajungînd la un echilibru lipsit de pericol — în vas închis, respectiv în vasul în care a avut loc explozia, temperatura s-a ridicat treptat pînă la 93°C situaţie în care descompunerea borhidrurii de sodiu are loc cu viteză din ce în ce mai mare.

Explozia menţionată a fost provocată de insuficienta aerisire a rezervorului de borhidrură de sodiu pentru evacuarea întregii cantităţi de gaze care s-au degajat prin descompunere, cu atît mai mult cu cît nu funcţiona instalaţia de răcire a rezervorului.

LABORATOR

Utilizarea catalizatorului Ni-Raney la purificarea hidrogenului de oxigen

I. Mercea şi L. Tiniş

De obicei, pentru purificarea hidrogenului electrolitic de cantităţile mici de oxigen (2—3%), care în timpul electrolizei trec în spaţiul catodic, se foloseşte fie un turn cu granule de cupru încălzit la 350—400°C, fie un tub conţinînd platină depusă pe silicagel sau cărbune şi menţinut la aproximativ 110°C.

Se constată că la un debit de hidrogen de 3 l/h, 750 g granule cupru reduc conţinutul de oxigen la 0,2—0,3%; deci pentru a obţine o purificare mai bună este necesară o cantitate mai mare de cupru. Mult mai eficace este catalizatorul de platină: pentru acelaşi debit de hidrogen, un tub conţinînd 15 g silicagel şi 10% platină elimină complet oxigenul. Dacă, însă, pentru experienţe de amploare mai mare este necesară obţinerea hidrogenului purificat pînă la urme de oxigen, la debite de ordinul unui l/h, tuburile cu granule de cupru devin foarte voluminoase, sau, folosind platina, purificarea devine costisitoare.

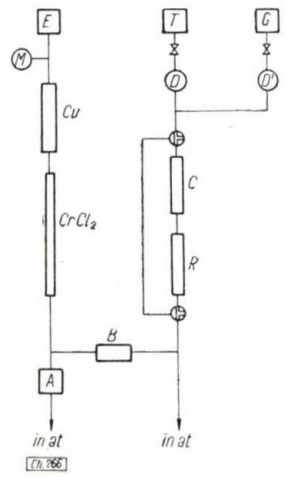


Fig. 1. Schema instalaţiei experimentale.

De aceea autorii au încercat arderea catalitică a oxigenului în hidrogen electrolitic, pe un catalizator Ni-Raney, indicat în literatură ca un catalizator de hidrogenare la temperatură ambiantă şi presiune normală [1]. În acest scop s-a preparat un aliaj de nichel cu aluminiu [2], folosind nichel electrolitic şi aluminiu de 99,8% puritate, în proporţie de 42% nichel şi 58% aluminiu. Aluminiul s-a topit într-un cuptor încălzit cu gaz şi injecţie de motorină în atmosferă de gaz inert; cînd temperatura topiturii a ajuns la circa 1 200°C, s-a adăugat nichel în cuburi cu latura de 0,5 cm, ceea ce a determinat ridicarea temperaturii la ~ 1 500°C.

Descompunerea aliajului s-a făcut după procedeul Smith [3], tratînd aliajul mărunţit la granulaţia de 0,25—0,30 mm cu NaOH 23%, în proporţie de 60 g aliaj la un litru soluţie. Temperatura s-a menţinut la ~ 25°C la o probă şi la ~ 50°C la a doua probă. După ce apa de spălare nu mai prezenta alcalinitate, catalizatorul a fost spălat cu alcool absolut şi păstrat în alcool absolut. Uscarea lui s-a făcut în curent de hidrogen la cald, fiind încercat în două etape: la 5 zile şi, respectiv, la 15 zile de la preparare. Studiul catalizatorului s-a făcut cu instalaţia reprezentată schematic în figura 1.

Hidrogenul de referinţă, obţinut de la electrolizorul *E*, este purificat cu ajutorul unui turn cu strunjitură de cupru la 400°C şi cu o coloană (înălţimea de 50 cm, diametrul de 2 cm) cu soluţie acidă de Cl_2Cr, în prezenţa granulelor de cadmiu metalic, pentru a elimina total oxigenul. Hidrogenul astfel purificat trece continuu cu un debit de 2 l/h prin analizorul *A*.

Gazul de probă se prepară amestecînd hidrogenul dintr-un tub cu gaz comprimat *T* şi aerul de la un gazometru *G* în proporţii determinate. Debitele se reglează cu nişte robinete cu ac şi se măsoară cu debitmetrele *D* şi *D'*. Amestecul astfel preparat trece prin tubul ce conţine catalizatorul *C*, printr-un refrigerent *R* şi apoi printr-un by-pass *B* şi este introdus în analizorul *A* prin manevrarea corespunzătoare a by-passului.

Pentru a putea lua probe atît la intrarea cît şi la ieşirea din catalizator, tubul *C* şi refrigerentul *R* sînt montate între două robinete cu trei căi. Debitul total al gazului de probă a variat în cursul experienţelor între 3 şi 6 l/h, volumul probei supuse analizei fiind de 5 l.

Analiza oxigenului s-a făcut cu o metodă electrochimică, folosind pila $Cd(CrCl_2)C$ [4]. Variaţiile potenţialului electrochimic al pilei, datorite acţiunii oxigenului introdus, au fost măsurate cu un galvanometru Multiflex, cu sensibilitatea de 2.10^{-8} A/mm, ceea ce, tradus în concentraţii de oxigen, dă posibilitatea determinării de cîteva p.p.m.

Rezultate experimentale

Experimental s-a lucrat cu cantităţi de 1—3 g catalizator. Uscarea şi activarea lui s-a făcut chiar în instalaţia de măsură, încălzindu-l la aproximativ 120°C în curent de hidrogen. După eliminarea totală a alcoolului, catalizatorul a fost răcit. Cu acest catalizator proaspăt uscat, activat şi neîncălzit s-au făcut două serii de experienţe.

Pe de o parte s-a variat concentraţia oxigenului în amestec în cîteva etape scurte, luînd, în volume, 0,05—16,7% oxigen şi avînd deci, corespunzător, 99,75—16,7% hidrogen. La ieşirea din tubul cu catalizator, amestecul era complet lipsit de oxigen.

Pe de altă parte, catalizatorul a fost supus unei probe de durată, trecîndu-se timp de 20 de ore un amestec cu 2,7—6,5% oxigen (deci 86,5—67,5% hidrogen). Şi în aceste condiţii s-a constatat lipsa totală a oxigenului la ieşirea din tubul cu catalizator.

Dacă însă concentraţia oxigenului este mare (peste 14%), după o funcţionare mai îndelungată (zeci de ore) catalizatorul începe să prezinte o otrăvire parţială, neputînd reţine integral oxigenul. Un debit de 3 l/h aer curat a epuizat, în aproximativ 20 min, complet catalizatorul.

Regenerarea catalizatorului este uşor posibilă prin încălzire la aproximativ 120°C în curent de hidrogen, în decurs de 20—30 min. După acest tratament el poate fi din nou răcit şi funcţionează ca înainte.

Concluzii

1. Prepararea catalizatorului este o operaţie destul de simplă.

2. O variaţie a condiţiilor de preparare în limite destul de largi (25 şi 50°C) nu a schimbat în mod simţitor proprietăţile catalizatorului.

3. În caz de epuizare, regenerarea catalizatorului se realizează uşor şi într-un timp foarte scurt.

4. Faţă de cupru, prezintă avantajul că o cantitate mult mai mică are o eficacitate mult superioară. În plus lucrează la temperatură ambiantă, faţă de 350—400°C, temperatură la care trebuie încălzit cuprul.

În comparaţie cu platina, pentru aceeaşi eficacitate, este mult mai puţin costisitor.

5. Pentru a avea o siguranţă şi mai mare în folosire, catalizatorul ar trebui stabilizat, ceea ce reduce puţin activitatea lui, dar în schimb nu mai este piroforic. Totodată tubul care conţine catalizatorul ar trebui încălzit permanent la ~ 50°C, asigurînd astfel o funcţionare oricît de îndelungată cu concentraţii de oxigen pînă la 14%. De altfel, în cazul hidrogenului electrolitic, neavînd azot care să răcească catalizatorul încălzit prin reacţie, este de aşteptat ca purificarea să se realizeze şi fără încălzirea la 50°C şi pentru concentraţii mai mari de oxigen.

Bibliografie

1. Covert, L. W. şi Adkins, H. În: J. Am. Chem. Soc. **54**, 1932, p. 4116.
2. Paul, R. şi Hilly, G. În: Bull. Soc. Chim. France **5**, nr. 3, mart. 1936, p. 2330.
3. Smith, A. În: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1949, p. 3769.
4. Bucur, R. V. Determinarea electrochimică a oxigenului cu pila $Cd(CrCl_2)C$. Sub tipar.

Dozarea polarografică a germaniului

V. Nicolaescu,
L. Binig,
V. Lungurean,
F. Udrescu

Determinarea polarografică a germaniului a fost cercetată de diferiţi autori în mai multe medii. De exemplu, Das-Gupta şi Nair [3] au arătat că germaniul se reduce mai bine din amestecul soluţiilor de NH_4Cl 0,1*M* şi NH_4OH 0,5*M* şi 0,01% gelatină, $pH = 5$. Ei au obţinut două trepte la $E^{1/2} = -1{,}45$ şi $-1{,}70$ V.

Sauvenier [2] şi Duyckaerts au obţinut treapta de reducere a germaniului în mediu de KCl şi NH_3-NH_4Cl $E^{1/2} = -1{,}50$ şi $-1{,}56$. Reducerea Ge^{IV} este posibilă şi pe fondul de acid oxalic, salicilic şi tartric [8]. Cu alte cuvinte, treapta de reducere a Ge a fost obţinută atît în mediu acid cît şi în mediu bazic.

Cînd Ge se reduce în soluţii alcaline, pentru valori ale $pH = 7$, Sauvenier şi Duyckaerts au stabilit numai o treaptă de reducere a Ge^{IV}; reducerea este ireversibilă şi merge de la $Ge^{IV}-Ge^0$ (metal). Înălţimea treptei este în strînsă dependenţă de valorile *p*H-ului, de aceea pentru folosirea ei în scopuri analitice trebuie să se lucreze soluţiile care au $pH = 8-9$. În condiţiile acestea, curentul de difuzie este proporţional cu concentraţie Ge în soluţie.

Ge^{IV} se poate determina şi în mediu de Na_2CO_3 2*M* [8]. În literatura de specialitate, metoda este descrisă vag şi fără amănunte. Se arată, de asemenea, că treptele nu apar bine dezvoltate, fapt pentru care metoda a fost abandonată. Reluînd totuşi această metodă s-a constatat că înălţimea treptei polarografice a Ge nu depinde de concentraţia Na_2CO_3, în limitele 0,7—2 *M*. Platforma de difuziune nu este exprimată îndeajuns de clar, dar ea se îmbunătăţeşte sensibil prin adăugarea în soluţie a complexonului III în cantitate de 0,06—0,5 moli/l. Prin adăugarea complexonului, $E^{1/2}$ rămîne constant la $-1{,}55$ V (electrodul saturat de calomel). Excesul de complexon III nu influenţează asupra înălţimii treptei polarografice a germaniului, chiar dacă excesul complexonului depăşeşte de 100 ori concentraţia în Ge. Concentraţia optimă de complexon III este de 0,3—0,6 moli/l [6—7].

Soluţia de polarografiere este stabilă şi nu se observă nici o schimbare în timp (descompunere). Între avantajele utilizării acestui mediu de polarografiere se numără şi faptul că anionii sulfaţi, cloruri, SiO_2 nu deranjează reacţia.

Deranjează prezenţa As^{3+}, dar şi aceasta se poate înlătura prin oxidarea As^{3+} la As^{5+}, care nu deranjează la polarografiere.

Modul de lucru

Încercările au fost efectuate cu germaniu din distilate clorhidrice, cu conţinut de germaniu între 0,02 şi 10 g/l, obţinute din concentrate de germaniu. Metoda se bazează pe separarea prealabilă a Ge prin extracţia din soluţii clorhidrice şi reextracţia lui repetată cu apă distilată.

Separarea Ge *prin extracţie*

Se pipetează 10 ml soluţie de analizat într-o pîlnie de separare şi se preiau cu 75 ml HCl concentrat şi 20 ml CCl_4. Se agită timp de 2 min, după care se separă stratul de CCl_4. Se repetă extracţia cu alţi 20 ml CCl_4 şi se procedează în modul menţionat. Soluţia de CCl_4 se spală apoi de 3 ori prin agitare, timp de 2 min, cu HCl 10 *n*. Stratul de HCl se aruncă.

Se extrage Ge de trei ori cu cîte 10 ml apă distilată şi se aduce la balon cotat de 50 sau 100 ml.

Pregătirea soluţiei de analizat pentru polarografiere

1. Extractul obţinut se neutralizează cu ajutorul soluţiei de NaOH în prezenţa metil-oranjului ca indicator.

2. Se adaugă 20 ml soluţie de Na_2CO_3 2*M*, 10 ml soluţie complexon III 0,5 *M*, 1 ml soluţie gelatină 0,05% sau 1 ml clei de tîmplărie 0,1%.

Se completează la semn cu apă distilată şi se polarografiază de la −1,2 V (fig. 1). Figura 1 reprezintă treptele polarografice ale mai multor probe la diferite sensibilităţi.

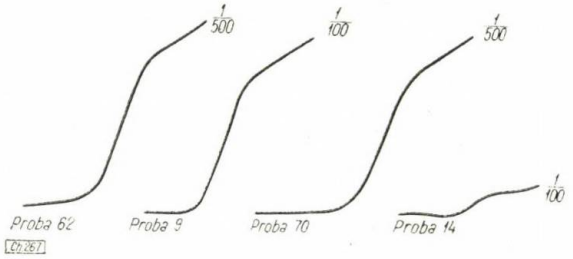


Fig. 1. Treptele polarografice ale germaniului din probe.

În cazul cînd proba conţine mari cantităţi de As^{3+}, acesta se oxidează la As^{5+}. Pentru aceasta se procedează astfel: la soluţia de analizat se adaugă 1 ml soluţie amidon 1% şi se titrează cu soluţia de iod 0,1 *n*, pînă la coloraţia netă a amidonului (oxidarea As^{3+} la As^{5+}) şi se procedează în modul arătat.

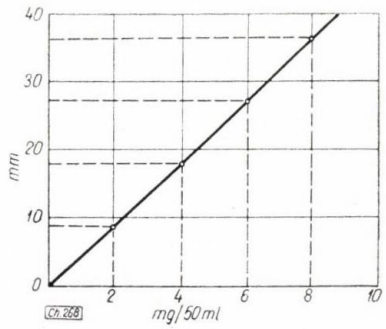


Fig. 2. Curba de etalonare pentru germaniu L_{20}: sensibilitatea $\frac{1}{200}$.

Această metodă a fost verificată prin comparaţie cu rezultatele obţinute prin aplicarea metodei colorimetrice (tabela 1).

După cum se observă, rezultatele sînt concordante, erorile anulîndu-se reciproc.

Curba de etalonare a germaniului reprezintă înălţimile treptelor (mm) faţă de cantităţile variabile de Ge; ea se prezintă ca o linie dreaptă trecînd prin origine; deci între înălţimea treptei şi concentraţia probei se păstrează proporţionalitatea (fig. 2 şi 3).

În concluzie, metoda expusă prezintă avantajul înlocuirii distilării printr-o simplă extracţie şi stabileşte o metodă de determinare polarografică a germaniului, arătînd exact condiţiile de lucru şi completînd astfel indicaţiile din literatura de specialitate.

Tabela 1

Proba de analizat	Sensibilitatea	Înălţimea treptei, mm	Găsit, g/l		Media rezultatelor, g/l	Eroarea relativă faţă de medie, %
			polarografic	colorimetric		
$D_1I_1I_{14}$	1/200	25,1	0,60	0,62	0,61	−1,6
$D_1I_1I_{13}$	1/150	45,5	1,02	1,00	1,01	+1,0

Reactivii întrebuinţaţi:

Na_2CO_3 2 *M*
Complexon III, 0,5 *M*
Gelatină 0,5%
NaOH în *rotulis*
CCl_4
HCl concentrat
HCl diluat (1,9)

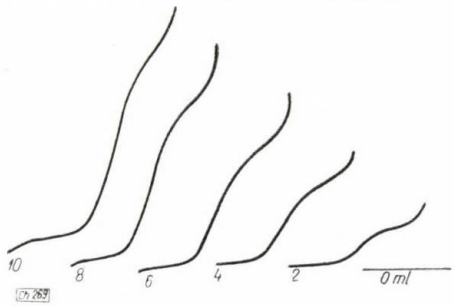


Fig. 3. Treptele polarografice ale germaniului pentru curba de etalonare L_{20}; sensibilitatea $\frac{1}{200}$. Mediu: 10 ml Na_2CO_3 2*M*; 10 ml complexon III 0,05 *M*; 1 ml clei de tîmplărie 0,1%. Concentraţia *x* mg/50 ml; 1 ml soluţie etalon = 1 mg.

Bibliografie

1. Gregorovici, P. şi alţii. În: Hutnic (Polska) **26,** nr. 10, oct. 1950, p. 407–409.
2. Sauvenier, G. H. şi Duyckaerts, G. În: Anal. Chim. Acta **16,** 1955, p. 396.
3. Das-Gupta, K. şi Nair, C. K. N. În: Anal. Chim. Acta, **9,** 1953, p. 287.
4. Mankovskii, V. şi alţii. În: Zav. Lab. **25,** nr. 2, febr. 1959, p. 161.
5. Nazarenko, V. A. În: Zav. Lab. **9,** nr. 1, ian. 1958.
6. Sulcek, Z. şi alţii. În: Chemicke Listy, nr. 11, noiem. 1957, p. 2010.
7. Sulcek, Z. şi Gottfried, H. În: Collection of czechoslov Com. **23,** nr. 8, aug. 1958, p. 1515.
8. Staskova, N. B. şi Zeleanskaia, A. U. În: R.I.H. 1959, nr. 23, 81943.

SCURTE COMUNICĂRI

I. Solomon-Ionescu, Şt. Enache şi *V. Gamentzy:* **Cercetări cu privire la stabilirea metodei de dozare pentru produsul Myo-Relaxin.**

Myo-Relaxin este un relaxant folosit în anestezie; din punct de vedere chimic, este bromhidratul esterului biscolinic al acidului succinic:

$$Br(CH_3)_3 \equiv N-CH_2-CH_2-COO-$$
$$-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-$$
$$-N \equiv (CH_3)_3Br.$$

Se prezintă sub forma unei pulberi cristaline, alb-gălbuie, fără miros, cu gust slab amar, foarte solubilă în apă şi alcool metilic.

Formula brută: $C_{14}H_{30}O_4N_2Br_2.2H_2O$. Greutatea moleculară: 486,3.

În literatura de specialitate consultată, îndeosebi în revistele referative, ca Referativnîi jurnal, Chemical Abstracts, Gazeta Chimica Italiana şi Chemisches Zentralblatt, nu se menţionează metode de preparare pentru acest produs.

Dintre farmacopei, numai Farmacopeea britanică, ediţia anului 1958, oficializează produsul, cu numele de Hexamethoniu-bromid, sub formă de fiole ce conţin 0,1 g substanţă. Ca metodă de dozare se prevede o titrare cu acid percloric în mediu de acid acetic, folosind ca indicator cristal violet. Procedeul menţionat nu dă rezultate satisfăcătoare la încercările de titrare vizuală.

Acidul acetic folosit ca mediu de titrare vizuală este greu de mînuit, datorită mirosului neplăcut, are un preţ de cost destul de ridicat şi determină un efect de solvoliză asupra produsului neutralizat, ceea ce influenţează virajul indicatorului la punctul final. De asemenea, folosirea cristalului violet ca indicator vizual în titrările în mediu neapos prezintă inconvenientul că acest indicator dă, în jurul punctului final, o serie de viraje de la violet la albastru, şi de la verde la galben.

În procedeul folosit de autori s-au înlăturat aceste inconveniente, obţinîndu-se un viraj net şi rezultate reproductibile.

În acest scop a fost ales ca solvent, dintre solvenţii protolici experimentaţi, alcoolul metilic care este şi un bun solvent al produsului. De asemenea, încercările cu diferiţi indicatori au dus la alegerea albastrului de timol, care are un viraj net de la galben la roşu-violet (cyclamen), la punctul final.

Paralel cu titrarea vizuală s-a efectuat titrarea potenţiometrică (cu electrod de platină şi calomel), constatîndu-se că virajul indicatorului la punctul final corespunde cu punctul de echivalenţă determinat potenţiometric. S-a folosit acid percloric 0,1 *n* în dioxan ca soluţie titrată, albastru de timol 1% în metanol ca indicator şi metanol anhidrizat ca mediu de titrare.

Modul de lucru. O cantitate de substanţă de 0,1—0,2 g, cîntărită la balanţa analitică, se dizolvă în 20 ml metanol, i se adaugă 2 ml acetat mercuric 6% (pentru îndepărtarea halogenului) şi se titrează cu acid percloric 0,1 *n* în dioxan de la galben la roşu-violet (cyclamen), folosindu-se ca indicator două picături de albastru de timol.

1 ml $HClO_4$ 0,1 *n* corespunde la 0,02251 g $C_{14}H_{30}O_4N_2Br_2$.

Rezultatele obţinute în titrările vizuale sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g	Cantitatea găsită, %	Eroare faţă de *M*
1	0,1914	0,19126	99,98	+0,10
2	0,1918	0,19176	99,98	+0,10
3	0,1569	0,1567	99,87	−0,01
4	0,0924	0,0921	99,70	−0,18
5	0,1052	0,1050	99,83	−0,05
6	0,1765	0,1763	99,94	+0,06
7	0,1625	0,1623	99,87	−0,01
		Media	99,88	

Concluzii. S-a pus la punct o metodă de dozare volumetrică în mediu neapos pentru produsul Myo-Relaxin, stabilindu-se condiţiile optime de titrare vizuală şi folosindu-se ca mediu de titrare alcoolul metilic, iar ca indicator albastrul de timol. Virajul net al indicatorului la punctul final este corespunzător cu punctul de echivalenţă determinat potenţiometric.

Metoda este precisă, rapidă şi foloseşte reactivi obişnuiţi.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

I. Solomon-Ionescu, Şt. Enache şi *B. Wermescher:* **Contribuţii la studiul dozării chininei din soluţia injectabilă de chinin-uretan.**

Soluţia injectabilă de chinin-uretan, produs romînesc, are următoarea compoziţie:

Chinin HCl	250 g;
Uretan	250 g;
Apă distilată ad	1 000 ml.

Norma internă prevede dozarea chininei clorhidrice prin metoda polarimetrică. Această metodă este specifică, dar prezintă dezavantajul unor erori apreciabile, din cauza unghiului de deviaţie mic care se citeşte la polarimetru. Pentru evitarea acestor erori, autorii au aplicat o metodă de dozare volumetrică.

Cercetînd literatura de specialitate, autorii au găsit o serie de metode pentru dozarea chininei clorhidrice din soluţia injectabilă: metoda complexometrică [1, 2, 3], în mediu neapos [4, 5] etc. Ţinînd seamă de compoziţia soluţiei injectabile, care conţine şi uretan alături de chinină clorhidrică, s-a experimentat o serie dintre metodele citate, ajungîndu-se la concluzia că extracţia cu cloroform a chininei-bază şi titrarea ei în mediu neapos este cea mai avantajoasă.

Principiul metodei. O cantitate din soluţia injectabilă diluată cu apă se alcalinizează cu NaOH în prezenţă de fenolftaleină. Din soluţia alcalinizată se extrage chinina-bază în cîteva rînduri cu cloroform şi se filtrează prin sulfat de sodiu anhidru, apoi se titrează cu acid percloric soluţie în dioxan.

Reactivi:

— fenolftaleină soluţie alcoolică 1‰;

— soluţia NaOH *n*;

— indicator dimetilaminoazobenzol 1‰ în cloroform;

— acid percloric soluţie în dioxan 0,1 *n*.

Modul de lucru. Se pipetează exact 1 ml din soluţia injectabilă într-o pîlnie de separare. Se adaugă 10 ml apă, o picătură soluţie fenolftaleină şi NaOH *n* pînă la culoarea roz persistent. Se extrage de trei ori cu cantităţi succesive de 20, 15, 10 ml cloroform; extractele reunite se spală cu 10 ml apă, iar apa de spălare se extrage din nou cu 10 ml cloroform, care se adaugă la extractul cloroformic iniţial. Extractele cloroformice reunite se filtrează prin sulfat de sodiu anhidru. În soluţia cloroformică filtrată se adaugă trei picături soluţie indicator dimetilaminoazobenzol şi se titrează cu soluţie 0,1 *n* acid percloric în dioxan pînă la coloraţia roşie-vişinie.

1 ml acid percloric 0,1 *n* corespunde la 0,019845 g chinină HCl.

Tabela 2

Dozarea chininei din chinin-uretan

Numărul curent	Volumul luat în lucru, ml	Cantitatea de chinină HCl găsită, g	Cantitatea de chinină HCl găsită, %	Eroare absolută	Observaţii
1	1	0,2478	24,78	−0,08	M = 24,86%
2	1	0,2488	24,88	+0,02	S_M = 0,04
3	1	0,2488	24,88	+0,02	S = 0,08
4	1	0,2498	24,98	+0,12	α = 0,95
5	1	0,2478	24,78	−0,08	t_α = 2,78
		Media	24,86		A +24,86±0,11

Din valorile indicate în tabela 1 se vede că rezultatele sînt reproductibile, erorile fiind cuprinse între ±0,4%.

Concluzii. Pentru îmbunătăţirea metodei de dozare a chininei clorhidrice din soluţia injectabilă de chinin-uretan, s-a stabilit o metodă care se bazează pe extracţia chininei-bază cu cloroform şi titrarea soluţiei cloroformice cu soluţie acid percloric în dioxan 0,1 *n*. Metoda este simplă şi rapidă şi erorile sînt cuprinse între ±4%, ceea ce arată că metoda este bună.

1. Yuan, Yan Chu, Yu-Cheng şi Hsu Jao. În: Hseueh Hsüeh Pao, **6**, nr. 1, ian. 1958, p. 7—16; C.A. 1959, 10665*h*.
2. Budesinsky, B. şi Vanickova, E. În: Cesk. Farmacie, 1956, p. 277—279, Anal. Abstr. 1958, p. 225.
3. Budesinsky, B. şi Hörbl, J. În: Coll Czech. Chem. Comm., **25**, 1960, p. 76—85.
4. Tokar, G. şi Simonyi, I. În: Mag. Kem. Foly., **64**, 1958, p. 94—96; Anal. Abstr. 1959, p. 324.
5. Hädicke, M. şi Hovorka, R. În: Pharm. Z. 1960, p. 312—317.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice.

Protecţia muncii

Realizări şi probleme de perspectivă ale laboratorului de chimie din cadrul Institutului de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii al C. C. S.

N. Dumitrescu

Ritmul rapid de dezvoltare a industriei din ţara noastră, ca urmare a sarcinilor trasate de Congresul al III-lea al P.M.R., cu aplicarea în producţie a proceselor tehnologice moderne, a utilajelor şi agregatelor la nivelul celor mai noi realizări ale tehnicii, precum şi extinderea mecanizării şi automatizării contribuie la creşterea bazei tehnice materiale a socialismului.

Un rol deosebit în valorificarea superioară a resurselor naturale şi în lărgirea bazei de materii prime revine industriei chimice, care în planul de şase ani ocupă un loc important, urmînd ca producţia ei să se mărească de 3,3 ori.

Mari combinate, înzestrate cu tehnica cea mai avansată, asigură în proporţii din ce în ce mai mari valorificarea superioară a petrolului, gazelor naturale, minereurilor, cărbunelui, lemnului, sării, stufului şi altor bogăţii naturale ale ţării. Ca urmare, industria chimică pune la dispoziţia tuturor ramurilor industriei şi agriculturii materii prime sintetice şi alte mijloace de producţie în cantităţi sporite şi de o varietate tot mai largă.

Paralel cu grija pentru dezvoltarea multilaterală şi armonioasă a economiei naţionale, pentru ridicarea necontenită pe această bază a nivelului de trai, partidul a acordat şi acordă o deosebită atenţie condiţiilor de muncă ale muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor, protecţia muncii fiind o importantă problemă de stat.

La rezolvarea problemelor de protecţia muncii participă astăzi numeroşi oameni de ştiinţă, institutele de cercetări ale Academiei R.P.R. şi ale ministerelor, institutele politehnice, facultăţile de chimie şi numeroşi ingineri şi tehnicieni din uzine.

Un rol important revine Institutului de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii al Consiliului Central al Sindicatelor, care coordonează întreaga activitate tehnico-ştiinţifică în domeniul protecţiei muncii, studiază şi rezolvă o serie de probleme de interes republican din acest domeniu.

Unul dintre cele 14 laboratoare din care se compune acest institut este laboratorul de chimie. Problemele care stau în faţa laboratorului de chimie — ridicate de întreaga industrie — sînt numeroase, datorită ritmului rapid de dezvoltare a acesteia şi datorită apariţiei de noi tehnologii şi produse cu un larg domeniu de utilizare.

Dintre problemele cele mai importante care stau permanent în atenţia laboratorului de chimie sînt:

1. Prevenirea şi combaterea dermatozelor.

2. Aparate şi dispozitive de dozare rapidă a gazelor şi vaporilor nocivi.

3. Combaterea efectului nociv al gazelor, vaporilor şi aerosolilor toxici.

1. Prevenirea şi combaterea dermatozelor

Din datele statistice pe anul 1960 rezultă că peste 20% din totalul îmbolnăvirilor profesionale pe întreaga economie reprezintă dermatoze provocate de diferite substanţe chimice.

Pentru a preveni şi a vindeca aceste dermatoze profesionale, laboratorul de chimie a studiat problema peliculelor de protecţie cu acţiune curativă, care va rămîne încă o problemă deschisă şi în viitor, datorită, pe de o parte, varietăţii mediului în care se lucrează (derivaţi petrolieri, solvenţi organici, soluţii apoase, acizi, prafuri nocive, corosive sau combinaţii ale acestora), pe de altă parte datorită varietăţii substanţelor care provoacă aceste dermatoze. Problema este dificilă din punctul de vedere al protecţiei, deoarece pielea nu suportă un timp mai îndelungat acoperirea unei suprafeţe mari care să nu facă schimbările normale cu exteriorul. Reţinerea transpiraţiei sub o peliculă impermeabilă duce la un început de macerare a ţesuturilor, la albirea şi zbîrcirea pielei, iar dacă aceasta se produce pe o suprafaţă mai mare, intervin şi tulburări funcţionale. Pentru a preveni aceste neajunsuri, se recomandă păstrarea acestor pelicule pe piele timp de maximum trei ore, dacă ele împiedică transpiraţia. De altfel, aceste efecte ale împiedicării transpiraţiei sînt bine observate în cazul rănilor acoperite numai cu leucoplast.

Din punct de vedere curativ, problema este şi mai complexă, datorită faptului că trebuie respectate cu stricteţe o serie de reguli de igienă individuală, iar în cursul tratamentului reacţiile nu sînt aceleaşi şi diferă de la om la om.

În domeniul peliculelor de protecţie cu acţiune curativă, în anul 1960, laboratorul de chimie a realizat « pelicula de protecţie împotriva derivaţilor petrolieri şi a solvenţilor organici »*, care a fost experimentată în numeroase uzine şi întreprinderi din ţară, obţinîndu-se rezultate bune atît referitor la protecţie cît şi curativ, în vindecarea acneei oleice, a acneei clorice, a eczemelor provocate de motorină, de diferiţi solvenţi organici, a unor eczeme profesionale de altă natură, a rănilor de provenienţă mecanică, a arsurilor şi opăririlor pe suprafeţe mici, suprimînd producerea flictenelor, a unor micoze ale pielei, precum şi a macerаţiei, albirii şi zbîrcirii pielei datorită fie unei transpiraţii abundente, fie contactului prelungit cu soluţii apoase alcaline.

Această peliculă este solubilă în apă şi permite transpiraţia. În anumite locuri de muncă unde se lucrează şi în mediu apos, pelicula nu a putut fi indicată ca protecţie; ea a fost însă folosită ca tratament, după încetarea lucrului, vindecînd în scurt timp eczemele provocate de derivaţii petrolieri şi de solvenţii organici.

Pelicula de protecţie împotriva derivaţilor petrolieri şi a solvenţilor organici va fi fabricată pe scară industrială de Uzinele chimice Rîşnov în cursul trimestrului III/1962.

În anul 1961 s-a realizat o nouă « peliculă de protecţie cu acţiune curativă împotriva leziunilor cutanate şi ale mucoaselor provocate de derivaţi ai cromului hexavalent ».

Este cunoscut faptul că la locurile de muncă unde se lucrează cu derivaţi ai cromului hexavalent, ca, de exemplu, la extracţia cromului din minereu (fabricarea bicromatului), în industria coloranţilor, a mordanţilor, în tăbăcării, zincografii etc., există pericolul unor îmbolnăviri profesionale, manifestate prin leziuni cutanate tipice — cum sînt ulceraţiile cu aspect caracteristic, rotunde sau ovale, cu bază necrotică, margini ridicate, foarte dureroase, cu tendinţă mică de vindecare şi amplasate la suprafeţele de contact — sau leziuni cutanate atipice — ca eczeme papilo-veziculare, piodermite şi dermatite acneiforme. În afară de acestea se pot produce leziuni ale mucoaselor, care afectează în primul rînd septul nazal, perforîndu-l, precum şi tulburări digestive, anemie şi uneori boli pulmonare.

Laboratorul nostru a fost preocupat, prin aplicarea acestei pelicule de protecţie, de prevenirea şi vindecarea leziunilor cutanate tipice şi atipice, precum şi a leziunilor nazale, provocate de derivaţi ai cromului hexavalent.

În vederea stabilirii compoziţiei necesare pentru prevenirea şi vindecarea leziunilor nazale, s-a colaborat cu Clinica O.R.L.-Spitalul Colţea din Bucureşti, experimentîndu-se pelicula atît în clinică cît şi în producţie, la secţia bicromat a Combinatului chimic din Tîrnăveni. Cu această ocazie s-a constatat că pelicula este bine suportată, nu produce iritaţii, oferă o protecţie eficace, previne şi vindecă leziunile mucoaselor nazale.

Menţionăm că pelicula de protecţie cu acţiune curativă împotriva leziunilor mucoaselor nazale are o compoziţie diferită faţă de pelicula de protecţie cu acţiune curativă împotriva leziunilor cutanate.

În cursul experimentării peliculei de protecţie împotriva leziunilor cutanate, la aceeaşi secţie a combinatului s-a constatat că pelicula păstrează pe piele proprietăţile hidrofobe circa 3—4 ore, după care trebuie înlocuită. Ea este bine supor-

* Invenţie înregistrată la O.S.I. cu nr. 43 879, la data de 14.10.1960.

tată pe piele, fără să producă senzaţii subiective sau intoleranţe. Numărul leziunilor provocate de bicromat a scăzut, datorită faptului că microtraumatismele nu mai ajung în stare de ulceraţie profesională; ele se vindecă în 7—10 zile, fără să mai treacă în leziuni cutanate tipice, iar leziunile cutanate tipice formate se vindecă şi ele prin aplicarea peliculei, într-un timp mult mai scurt, în loc de 8—10 luni.

Aceste pelicule de protecţie cu acţiune curativă urmează să fie fabricate pe scară industrială şi extinse la toate locurile de muncă unde se lucrează cu derivaţi ai cromului hexavalent.

În planul tematic din acest an al laboratorului nostru de chimie este înscrisă realizarea unei noi pelicule de protecţie cu acţiune curativă împotriva dermatozelor provocate de soluţii alcaline.

Prevenirea şi combaterea dermatozelor profesionale este una dintre problemele principale de care se ocupă laboratorul de chimie, deoarece contribuie în mod activ la scăderea îmbolnăvirilor profesionale, la îmbunătăţirea condiţiilor de muncă şi la creşterea productivităţii muncii, prin lichidarea scoaterii muncitorilor din producţie sau a schimbării locului de muncă.

În legătură cu această problemă, este cunoscut faptul că spălarea repetată a mîinilor cu derivaţi petrolieri, solvenţi organici şi sodă duce de cele mai multe ori la iritaţii, dermatoze sau chiar răni. Laboratorul de chimie a realizat un nou material de curăţire *, lichid sau pastă, neutru, care aplicat pe mîini aderă la început puternic pe piele, înglobează impurităţile, apoi se desprinde cu uşurinţă şi este îndepărtat o dată cu acestea, mîna rămînînd uscată, curată şi catifelată. Materialul de curăţire a fost experimentat cu bune rezultate în secţiile vagoane, motoare şi mecanică ale uzinelor « 23 August » din Bucureşti şi în întreprinderile « Cosmetica » — Bucureşti şi « Nivea » — Braşov. Noul material de curăţire va fi propus pentru fabricare pe scară industrială.

2. Aparate şi dispozitive de dozare rapidă a gazelor şi vaporilor nocivi

O altă problemă importantă a laboratorului de chimie este aceea a realizării aparatelor şi dispozitivelor de dozare rapidă a gazelor şi vaporilor nocivi, care vor fi fabricate în serie.

Folosirea acestor aparate şi dispozitive de dozare rapidă uşurează munca organelor de control şi reduce mult din timpul afectat determinărilor analitice care folosesc metode laborioase, executate numai de un personal specializat. La realizarea aparatelor de dozare rapidă se urmăreşte obţinerea aparatelor uşor transportabile, robuste, care să necesite o manipulare simplă chiar pentru un personal nespecializat. Aceste aparate vor fi folosite pe scară largă de către laboratoarele de toxicologie ale fabricilor şi uzinelor, Inspecţia tehnică de stat, Sanepid, tehnicienii şi inginerii care se ocupă cu protecţia muncii din fabrici şi uzine etc., pentru controlul permanent al atmosferei locurilor de muncă, în vederea luării măsurilor necesare de tehnica securităţii şi protecţia muncii pentru evitarea îmbolnăvirilor profesionale şi a accidentelor.

Aparatele şi dispozitivele de dozare rapidă mai au şi alte destinaţii: ele vor fi folosite la verificarea eficacităţii instalaţiilor de ventilaţie generală şi locală, la stabilirea unor parametri pentru proiectarea lor, de asemenea la studierea eficacităţii dispozitivelor de absorbţie şi neutralizare a noxelor, precum şi în studii igienico-sanitare care necesită un număr mare de determinări.

O realizare a laboratorului de chimie în anul 1961 a fost aparatul de dozare a bioxidului de carbon. Aparatul este portabil şi uşor de manipulat. Durata unei determinări este de maximum trei minute, avînd o precizie de 0,02% pe scala de 0—9% CO_2, care poate fi încă extinsă. Citirile pe aparat se fac direct în procente de CO_2. Urmează ca în cursul acestui an aparatul să fie fabricat în serie.

În cadrul aceleiaşi probleme laboratorul s-a preocupat de realizarea tubuşoarelor detectoare pentru gaze şi vapori nocivi. Aceste tubuşoare au fost perfecţionate, depăşind primul stadiu de detecţie şi apreciere a nocivităţii atmosferei locului de muncă. Ele dozează aproape cantitativ în cîteva minute concentraţii de noxe de la limita maximă admisă, sau puţin sub limită, pînă la concentraţia toxică sau peste aceasta.

Astfel s-au realizat, în colaborare cu Fabrica de mase plastice « Bucureşti », detectoare pe tubuşoare pentru hidrogen sulfurat, oxid de carbon, oxizi de azot şi acid cianhidric. Detectorul de hidrogen sulfurat dozează următoarele concentraţii marcate pe tubuşor: 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 mg H_2S/l aer, cantitatea de probă de aer trecută prin tubuşor fiind 2 l şi 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 mgH_2S/l aer pentru 0,2 l probă de aer trecută prin tubuşor.

Concentraţia maximă admisă după STAS 1238—55 este 0,01 mg H_2S/l aer. Detectorul de oxid de carbon dozează concentraţiile marcate pe tubuşor: 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03% CO pentru 1 l probă de aer şi 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3% CO pentru 100 ml probă de aer trecută prin tubuşor.

Concentraţia maximă admisă pentru CO după STAS 1238—55 este 0,03 mg/l; normele sovietice prevăd 0,02 mg/l.

Detectorul de oxizi de azot dozează concentraţiile marcate pe tubuşor: 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,1; 0,2 mg/l pentru 2 l probă de aer.

Concentraţia maximă admisă de STAS 1238—55 este 0,005 mg/l N_2O_5.

Detectorul de acid clorhidric dozează concentraţiile marcate pe tubuşor: 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01 şi 0,015 mg HCN/l aer, pentru 2 l probă de aer.

Concentraţia maximă admisă de STAS 1238—55 este 0,003 mg HCN/l aer.

În momentul de faţă se lucrează la realizarea tubuşoarelor detectoare pentru plumb, bioxid de sulf, mercur, hidrogen fosforat şi fosgen, precum şi la îmbunătăţirea sensibilităţii detectoarelor de clor, anilină şi nitroderivaţi. Detectoarele de hidrogen sulfurat şi oxid de carbon vor fi realizate de Fabrica de mase plastice « Buzău ».

În colaborare cu Fabrica de mase plastice « Bucureşti » s-a realizat, pentru trecerea prin tubuşorul de detecţie a unei anumite cantităţi de aer, o pompă de detecţie cu piston cu dublu efect, care are o capacitate de lucru de 100 cm^3 la aspiraţie.

Verificarea capacităţii de lucru a pompelor de detecţie s-a făcut cu ajutorul unui aparat realizat de laboratorul de chimie şi care a fost descris în coloanele acestei reviste.

În viitor, în laboratorul nostru se va studia realizarea tubuşoarelor detectoare pentru cît mai multe gaze, vapori şi aerosoli nocivi.

Paralel cu această problemă se va studia şi realizarea unor dispozitive de detecţie sau dozare continuă şi automată a gazelor sau vaporilor nocivi cu semnalizare optică şi acustică la depăşirea concentraţiei maxime admise.

3. Combaterea efectului nociv al gazelor, vaporilor şi aerosolilor toxici

Această problemă a putut fi cercetată numai după ce s-au pus la punct metodele şi dispozitivele de dozare rapidă. Astfel s-a studiat problema suprimării aerosolilor de acid sulfuric în sălile de formare şi încărcare a acumulatoarelor.

Se ştie că în timpul formării şi încărcării acumulatoarelor se degajă aerosoli de acid sulfuric, care pot avea o influenţă dăunătoare atît asupra sănătăţii muncitorilor cît şi asupra instalaţiilor metalice, inclusiv asupra celor de ventilaţie.

Pentru îmbunătăţirea condiţiilor de lucru în acest sector de activitate, laboratorul de chimie a realizat un produs spumogen rezultat prin extragerea saponinei din fructul de castan sălbatic. Soluţia de saponină adăugată la băile de formare împiedică degajarea aerosolilor de acid sulfuric.

Soluţia spumogenă a fost experimentată cu bune rezultate în laborator şi în producţie, la întreprinderea « Acumulatorul » din Bucureşti. Urmează să se verifice în timp comportarea în exploatare a acumulatoarelor la care s-a folosit spumogenul. După rezultatele obţinute se va trece la o producţie industrială a acestui spumogen, iar soluţia va fi extinsă la toate staţiile de încărcare şi formare a acumulatoarelor cît şi în procesele electrolitice unde, o dată cu bulele mici de gaz, se degajă şi aerosoli nocivi, sau în alte procese chimice similare.

În cursul acestui an, laboratorul de chimie este preocupat de realizarea unor dispozitive pentru combaterea oxidului de carbon şi a hidrocarburilor nearse înainte de evacuarea lor din ţeava de eşapament, la motoarele cu ardere internă. La bancurile de probă şi în garaje se produc intoxicaţii cu gaze de eşapament, care se datoresc mai ales oxidului de carbon conţinut în gaze.

De asemenea, laboratorul de chimie studiază, tot în cursul acestui an, combaterea efectului nociv provocat de oxizii de

* Invenţie înregistrată la O.S.I. cu nr. 44 505, la data de 2.VI.1961.

azot conţinuţi în aerul încăperilor industriale în care nu este posibilă o ventilaţie mecanică datorită pericolului de explozie.

Problema combaterii efectului nociv al gazelor, vaporilor şi aerosolilor toxici va fi dezvoltată mai mult şi va constitui o preocupare principală a laboratorului, ea depinzînd şi de realizarea metodelor de dozare rapidă, care trebuie să preceadă aceste studii.

În legătură cu problema menţionată, laboratorul va lua în studiu îmbunătăţirea condiţiilor de muncă ale muncitorilor care lucrează cu plumb şi siliciu, imediat ce va fi asigurată baza de cercetare, pentru care sînt în curs unele lucrări.

★

După prezentarea temelor de cercetare pe care este axată activitatea laboratorul de chimie, menţionăm că s-a mai realizat, în colaborare cu IPROCHIM, o lucrare apărută în anul 1961 sub îngrijirea Institutului de documentare tehnică: « Date caracteristice ale substanţelor chimice utilizate în industrie care pot provoca intoxicaţii, incendii sau explozie», lucrare care cuprinde pentru circa 540 substanţe următoarele titluri: denumirea materialului, temperatura de fierbere, densitatea vaporilor faţă de aer, tensiunea de vapori, mm col. Hg/°C, temperatura de inflamabilitate, temperatura de aprindere, temperatura de autoaprindere, limite de explozii, % vol. şi g/m^3, sursa bibliografică, concentraţia maximă admisă, concentraţia toxică, mg/l/h, materiale folosite pentru stingere şi observaţii.

Lucrarea este utilă inginerilor şi tehnicienilor atît în proiectare şi exploatare cît şi în manipularea substanţelor nocive.

★

În afară de preocupările şi realizările menţionate vor fi sprijinite cu documentaţie, experimentare şi avizare temele în legătură cu protecţia muncii luate în studiu de către institutele de cercetări ale Academiei R.P.R. şi ale ministerelor, institutele politehnice etc., teme pe care le coordonează Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii al C.C.S.

Printre aceste lucrări citãm: substanţe luminescente activate şi neactivate cu radioizotopi; analizor continuu cu absorbţie în ultraviolet pentru vaporii de mercur cu semnalizare optică şi acustică la depăşirea concentraţiei maxime admise; detectoare colorimetrice pe tubuşoare pentru: clor, anilină, nitroderivaţi, bioxid de sulf, mercur, hidrogen fosforat, fosgen şi plumb.

Printre problemele de perspectivă ale laboratorului menţionăm elaborarea de noi metode pentru detecţia şi analiza substanţelor chimice şi a gazelor folosind radioactivitatea, metode avînd o mare sensibilitate şi precizie, şi realizarea unui detector de incendiu, care să alarmeze la începutul incendiului.

Prin realizările obţinute de laboratorul de chimie, Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii aduce o importantă contribuţie la îmbunătăţirea condiţiilor de muncă, la reducerea numărului de accidente şi îmbolnăviri profesionale, la creşterea productivităţii muncii, precum şi la realizarea unor importante economii. Aplicarea lor în producţie va înlătura schimbarea locului de muncă al muncitorilor sau scoaterea lor din producţie prin reducerea îmbolnăvirilor profesionale.

Cercetătorii polonezi au studiat cauzele deteriorării catalizatorilor de vanadiu folosiţi la oxidarea bioxidului de sulf în industria acidului sulfuric, ajungînd la concluzia că pierderea activităţii acestor catalizatori se datoreşte în principal formării pe suprafaţa lor a unui film subţire de sulfură de fier. Activitatea catalizatorilor uzaţi poate fi mărită prin supunerea lor acţiunii unui amestec de acid clorhidric şi aer, la temperaturi apropiate de limita superioară de descompunere. Cu prilejul cercetărilor efectuate s-a constatat că activitatea catalitică a pentaoxidului de vanadiu este mult mai mare dacă acesta nu a fost pus în contact cu fierul.

Instalaţie pentru protecţie individuală prin măşti cu aducţie de aer

E. Casian

La Institutul de cercetări ştiinţifice pentru protecţia muncii al C.C.S. s-au efectuat în ultimul timp studii asupra protecţiei individuale a muncitorilor din industrie care lucrează în mediu nociv, unde nu pot fi aplicate mijloacele uzuale de ventilaţie sau practicate măştile filtrante.

Sistemul de protecţie individuală constă într-o instalaţie de aer condiţionat de mărime redusă (debit de aer circa 100 m^3/h), cu o reţea de conducte de distribuţie a aerului la diversele locuri unde se desfăşoară munca şi un număr de măşti cu aducţie de aer legate de această reţea prin racorduri flexibile (fig. 1).

Experienţele au dovedit că purtarea măştilor cu aducţie de aer în mediu de praf, gaze sau căldură produce jenă sau oboseală mult mai mică decît măştile filtrante; faţa nu transpiră şi vizibilitatea se menţine bună. Sub mască se creează o suprapresiune uşoară, care înlătură posibilitatea aspirării de substanţe nocive, chiar dacă masca nu este perfect etanşată pe faţă. Acest fapt contribuie la uşurarea purtării măştilor şi simplifică problema adaptării lor pe diverse figuri.

Folosirea măştilor a dat rezultate satisfăcătoare în locurile în care desfăşurarea muncii nu obligă pe muncitori să facă deplasări frecvente pe distanţe mari, deoarece în acest caz furtunul de legătură ar incomoda.

În cazul efectuării unor lucrări în spaţii reduse, ca rezervoare, cuptoare, cazane, aerul necesar pentru respiraţie cu conţinut normal de căldură, umiditate şi oxigen se poate asigura cu ajutorul instalaţiei. Avantajul aplicării măştilor cu aducţie este şi mai evident în locurile unde sînt degajări concomitente de praf şi căldură şi unde nu pot fi aplicate instalaţiile de duşuri de aer uzuale, din cauza agitării prafului, şi nici măştile filtrante, care ar provoca transpiraţia şi iritarea feţei.

S-au efectuat experienţe de aplicare a instalaţiei cu rezultate bune în locuri de muncă cu degajări de bioxid de siliciu, care provoacă îmbolnăviri de silicoză, precum şi în mediu cu conţinut mare de aerosoli de plumb şi acid sulfuric, răspîndiţi în hală şi în exterior. Datorită debitului de aer redus pe care îl necesită instalaţia a fost posibilă adaptarea unui filtru fin pentru reţinerea aerosolilor care mai erau antrenaţi prin priza de aer plasată în exterior. În acest fel s-a asigurat aer curat la fiecare loc de muncă.

În studiul efectuat au fost luate în considerare şi alte locuri de aplicare a protecţiei individuale, şi anume:

— la descărcarea cuptoarelor pentru electrozi din cărbune în industria metalurgică;

— la pulverizarea cu substanţe conservante în industria pielăriei;

— la ambalarea produselor toxice pe cale manuală (acolo unde încă nu au fost prevăzute utilaje mecanizate şi ermetice);

— la prelucrarea produselor cu conţinut de bioxid de siliciu (cărămizi refractare, prafuri de spălat etc.);

— la prelucrarea azbestului;

— la condiţionarea insecticidelor.

În figurile 1 şi 2 se prezintă modul de lucru şi construcţia instalaţiei.

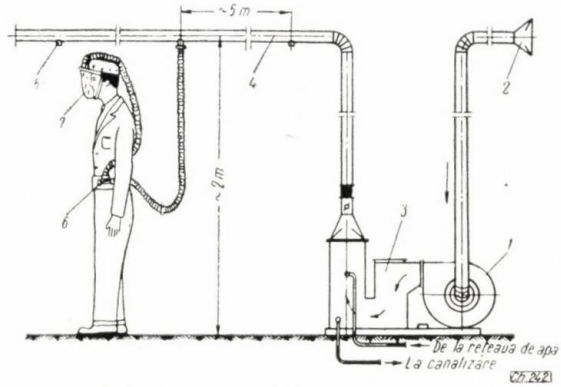


Fig. 1. Instalaţie de aer condiţionat pentru protecţie individuală prin măşti cu aducţie de aer:

1 — ventilator centrifugal; *2* — priza de aer cu jaluzele (se plasează în locuri ferite de nocivităţi); *3* — corpul agregatului de aer condiţionat; *4* — conducta din tablă pentru distribuţia aerului; *5* — ştuţ cu supapă pentru fixarea tubului gofrat; *6* — centura cu teu pentru reglarea debitului de aer la mască; *7* — mască cu aducţie de aer.

Forma şi materialul pentru confecţionarea măştilor trebuie să fie alese după specificul lucrului. De asemenea, proiectarea accesoriilor agregatului de aer condiţionat trebuie să fie în acord cu condiţiile de exploatare.

Printre cazurile particulare ale instalaţiei descrise este prevăzută în viitor studierea unor ventilatoare şi agregate mai mici, de serie, cu mobilitate mare pentru aplicaţia în locuri dispersate, ca, de exemplu, căşti pentru sablajul manual al pieselor mari, costume duble cu aer pentru temperaturi ridicate etc.

Masca cu aducţie de aer condiţionat a fost aplicată în producţie cu rezultate bune şi a fost propusă pentru generalizare în industrie.

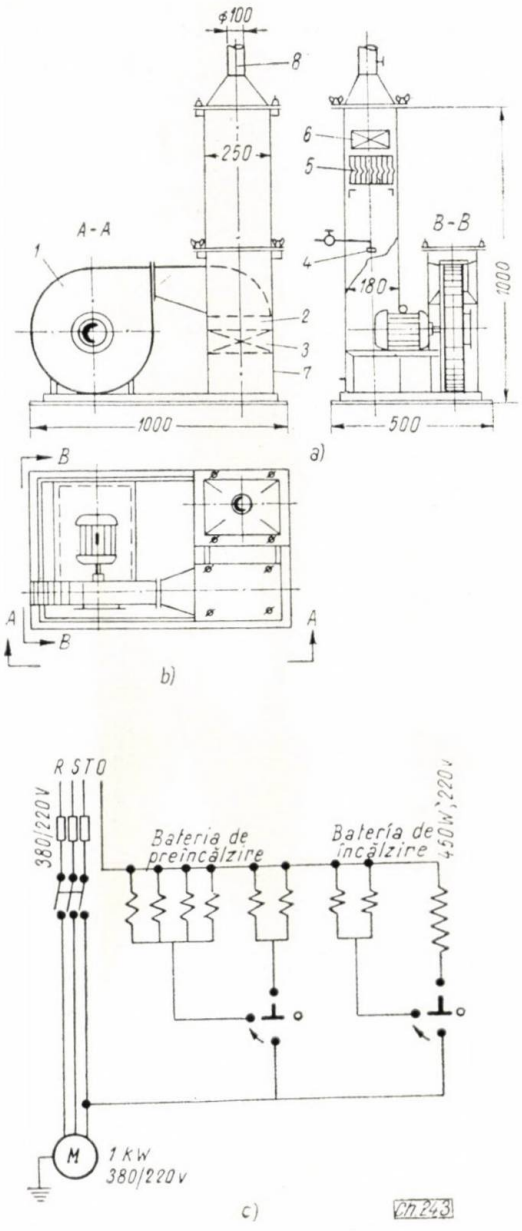


Fig. 2. Agregat pentru condiţionarea aerului:

1 — ventilator centrifugal (100 m³/h ; 300 mm col. apă ; 1 kW ; 3 000 rot/min) ; *2* — filtru de aer cu umplutură de vată ; *3* — baterie de preîncălzire cu rezistenţe electrice ; *4* — duză pentru pulverizarea apei cu diametrul de 3 mm (200 l apă/h, la presiunea de 1 at) ; *5* — reţinător de picături ; *6* — baterie de încălzire ; *7* — bazin de apă ; *8* — clapetă de reglaj ; *a* — secţiune în plan vertical ; *b* — secţiune în plan orizontal ; *c* — schema electrică.

Unele precauţii la depozitarea şi manipularea acidului acrilic

Datorită pericolului de explozie pe care îl prezintă acidul acrilic prin polimerizarea în masă, chiar şi în cantităţi de ordinul gramelor, problema stabilităţii acestui monomer, din ce în ce mai mult utilizat în ultimii ani în industria răşinilor sintetice, a constituit obiectul unor cercetări amănunţite.

În mod obişnuit, pentru a împiedica polimerizarea acidului acrilic glacial în timpul depozitării, se adaugă acestuia cantităţi mici de inhibitori de tipul hidrochinonei sau al monometileterului hidrochinonei. În afară de adaosul de inhibitori, monomerul — ca măsură de precauţie suplimentară — este depozitat la temperaturi joase. Întrucît acidul acrilic se topeşte la aproximativ 12°C, cercetările s-au axat pe efectul îngheţării şi dezgheţării acestuia asupra distribuţiei inhibitorului de polimerizare în masa de monomer şi asupra stabilităţii fracţiunilor lichide obţinute prin topirea amestecului de acid acrilic — monomer.

În cursul cercetărilor, ca inhibitor de polimerizare a fost folosit monometileterul hidrochinonei, datorită atît faptului că este unul dintre cei mai buni inhibitori dintre cei folosiţi în această problemă, cît şi faptului că pentru acest inhibitor s-a pus la punct recent o metodă analitică de dozare directă, care poate fi aplicată şi în cazul amestecului de inhibitor-monomer, fără modificări. Noua metodă, rapidă, constă în nitrozarea selectivă a monometileterului hidrochinonei cu formarea unei coloraţii galbene.

Concentraţia acidului acrilic în inhibitor în cursul determinărilor a fost de 0,5‰. Din determinările făcute a rezultat că, la solidificarea rapidă a acidului acrilic pe o baie de gheaţă, în timpul procesului inhibitorul migrează din faza solidă în faza lichidă. Astfel, dacă după începerea solidificării se ia o probă de monomer din lichidul supernatant, se constată că concentraţia în inhibitor este dublă faţă de cantitatea de monometileter al hidrochinonei introdusă iniţial.

O altă serie de experienţe s-a axat pe topirea rapidă a monomerului solidificat pe o baie de apă caldă. Pe măsura topirii s-au luat probe din monomerul lichid şi s-a dozat inhibitorul.

Determinările efectuate au dovedit că în primele fracţiuni topite conţinutul în inhibitor era mult mai redus decît în cele medii, concentraţia acestuia crescînd pe măsura topirii monomerului. Datorită faptului că primele fracţiuni care s-au topit au fost cele din jurul peretelui încălzit — aceleaşi fracţiuni care s-au solidificat primele în experienţele anterioare de răcire —, s-a ajuns la concluzia că inhibitorul migrează în timpul solidificării rapide în fază lichidă, lăsînd astfel prima fracţiune solidificată şi apoi topită cu un conţinut redus.

Experienţele efectuate cu solidificare lentă şi topire lentă au dovedit că în timpul topirii monomerului conţinutul în inhibitor este mai mare la primele fracţiuni, scăzînd brusc pe măsura topirii, fapt care are influenţă şi asupra punctului de topire a acidului acrilic. Primele fracţiuni de acid acrilic, avînd un conţinut mai mare de monometileter al hidrochinonei, au un punct de topire mai scăzut decît ultimele fracţiuni din masa de moonmer supusă topirii.

Toate aceste experienţe duc în mod practic la următoarele măsuri de tehnica securităţii în manipularea acidului acrilic:

— datorită distribuţiei neegale a inhibitorului de polimerizare în masa de acid acrilic în timpul solidificării, la scoaterea acidului acrilic dintr-un ambalaj, trebuie aşteptată topirea întregii mase şi omogenizarea ei; în acest fel nu se extrage prin operaţii succesive cu cantităţi mici de monomer lichid întreaga cantitate de inhlbitor existentă într-un conteiner, mărindu-se pericolul de expiozie (aparent paradoxal) pe măsură ce cantitatea de acid acrilic rămasă se micşorează;

— practica încălzirii rapide a conteinerelor cu acid acrilic solidificat trebuie complet evitată, întrucît, datorită faptului că în timpul solidificării procesul are loc de la exterior spre interior, zonele solidificate din apropierea pereţilor rămîn foarte sărace sau chiar lipsite în inhibitor, aşa încît, la o topire bruscă, aceste zone pot genera explozii, tocmai datorită lipsei de inhibitor, printr-un proces de polimerizare iniţiat de căldură.

Acidul acrilic solidificat nu prezintă tendinţă de polimerizare în absenţa luminii solare.

Contribuţii la iconografia istoriei chimiei romîneşti

În anul 1717 a apărut în oraşul Sibiu, în primă ediţie, lucrarea despre mineritul şi prelucrarea aurului pe pămîntul Ardealului, redactată de S. Köleseri, inspector general al minelor de aur ale ţării. Lucrarea, intitulată «Auraria Romano-Dacica», a mai fost amintită în coloanele acestei reviste (Rev. Chim. **12,** 11, 1961). Imaginea apărută pe coperta primei ediţii a lucrării citate redă cu multă claritate procesul tehnologic al extracţiei şi prelucrării aurului în Ardeal în secolele al XVII-lea şi al XVIII-lea.

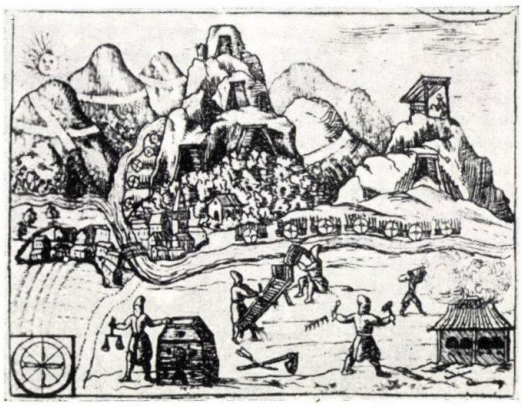


Fig. 1.

Se pot vedea munţii, cu deschideri de mine protejate prin lucrări în lemn, morile hidraulice de măcinat minereul aşezate de-a lungul unui curs de apă ce trece printr-un sat de la poalele munţilor. Deasupra unei guri de mină, în stînga figurii 1, se observă o instalaţie manuală cu scripet pentru acţionat foale de aer. Din micul tratat de minerit al lui J. E. L. Kropffen (menţionat în Rev. Chim. **12,** 11, 1961) se vede că acesta era scopul micilor instalaţii de acest fel şi că nicidecum scripetele nu servea la ridicat minereu. În primul plan al desenului, doi muncitori spală aur într-o instalaţie adecvată, iar un altul, cu balanţa «analitică» în mînă, cîntăreşte o probă de metal, proaspăt scoasă din cuptorul de încercare. În stînga desenului se vede un cuptor de topire cu patru vetre paralele. Costumul tuturor personajelor acestei scene este cel al ţăranilor romîni ardeleni din acea epocă (căciula tipică, haina încinsă în brîu, la unii şorţ. De altfel şi forma turlei din sat este specifică regiunii aurifere din Munţii Apuseni).

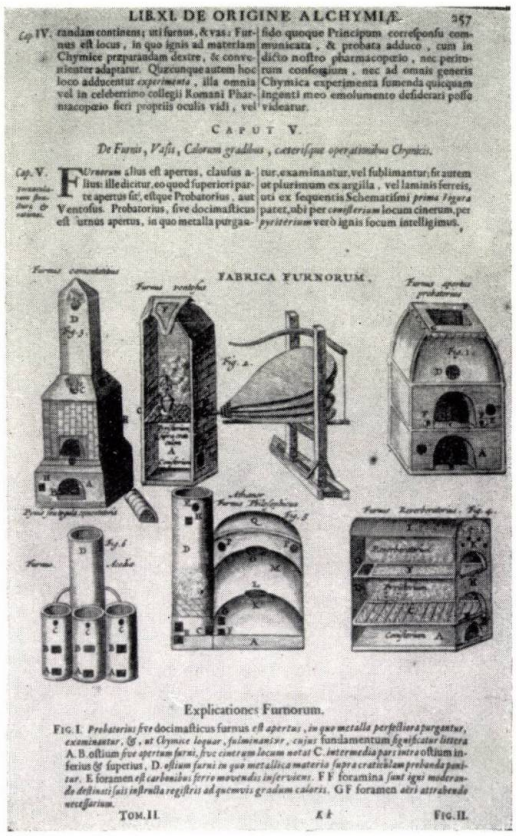


Fig. 2.

«Încercătorul» de metale stă lîngă un cuptor foarte «modern» în acea vreme şi care indică o avansată tehnologie de prelucrare a metalelor în Ardeal în epoca lui S. Köleseri (alături de o calificare chimică a personalului care îl deservea).

Pentru a trage concluzii certe în această privinţă, reproducem alături o pagină din celebra lucrare contemporană «Mundus Subterraneus», publicată la Roma în anul 1678 de către omul de ştiinţă Athanasius Kircher şi în care, la pagina 267, printre cuptoarele «moderne» ale epocii se află redat şi «Furnus Apertus probatorius», cuptorul deschis de încercare (în dreapta, sus, a desenului).

Desenul, realizat de anonimul său autor, după indicaţiile lui S. Köleseri şi bineînţeles după realitate, reprezintă un document de valoare ilustrînd corect un important proces tehnologic şi relevînd îndeletnicirile tehnice ale populaţiei din regiunile miniere ale ţării.

După numai cincizeci de ani, cele scrise de Fr. Griselini în lucrarea sa despre «Istoria Banatului Temişan» şi de J. Fridvalski în «Minero-Logia» sa despre participarea romînilor din Ardeal la activităţile tehnico-industriale ale provinciei aduc o temeinică confirmare celor atît de plastic exprimate prin desenul de pe coperta cărţii lui S. Köleseri.

D. TODERICIU

Conferință asupra fenomenelor superficiale în procesele metalurgice

La Institutul de metale neferoase din Krasnoiarsk a avut loc recent conferința tehnico-științifică interuniversitară pe tema « Fenomene superficiale în procesele metalurgice » la care au participat delegați din 15 institute de învățămînt superior și de cercetări din Moscova, Leningrad, Kiev, Sverdlovsk și alte orașe. S-au prezentat și discutat 35 de comunicări asupra fenomenelor superficiale în procesele metalurgice care au loc la temperaturi ridicate.

A. I. Beliaev, V. I. Javoiski și V. I. Nijenko au prezentat referate de ansamblu asupra rolului fenomenelor superficiale în piro- și electrometalurgie, în siderurgie și în metalurgia pulberilor.

O serie de comunicări (E. A. Jemciujina, Iu. P. Nikitin, L. A. Firsanova, N. G. Bukun ș.a.) au tratat problema fenomenelor superficiale în procesul de obținere electrolitică a aluminiului și magneziului. Mai mulți delegați (A. I. Manakov, A. N. Papkov, Iu. P. Nikitin ș.a.) au tratat problema sub aspectul cercetării proprietăților superficiale ale zgurilor topite și ale sistemelor de tipul zgură-metal.

Numeroase referate s-au ocupat de rezultatele cercetării proprietăților superficiale ale metalelor și aliajelor topite (A. F. Vișkarev, L. M. Scerbakov, ș.a.) ale sistemelor metalice lichide (L. K. Savițkaia, I. G. Berzina ș.a.) și ale sistemelor de tipul metal lichid-fază solidă (G. A. Kolesnicenko, I. D. Fridman), precum și de fenomenele superficiale în procesele de coroziune în topituri (S. I. Stepanov) și la electrodepunerea metalelor (G. A. Kokorin).

O deosebită atenție s-a acordat problemelor teoretice ale fenomenelor superficiale în topituri și perfecționării metodelor de măsurare a tensiunii superficiale și interfaciale (A. N. Krestovnikov, V. B. Lazarev, P. P. Pugacievici, K. M. Rozin ș.a.).

În rezoluția adoptată, conferința a relevat necesitatea perfecționării metodelor de determinare a tensiunii superficiale a topiturilor la limita de separare cu faza gazoasă și cu alte topituri, intensificării cercetărilor privind proprietățile superficiale ale corpurilor solide la limita de separare cu gazul și topitura, precum și ale unor materiale semiconductoare la temperaturi ridicate.

S-a recomandat, de asemenea, lărgirea cercetărilor asupra adsorbției gazelor pe suprafețe solide la temperaturi ridicate și intensificarea studiilor privind aplicarea teoriei fenomenelor superficiale la rezolvarea problemelor tehnice din metalurgia neferoasă, siderurgie, metalurgia metalelor rare și metalurgia pulberilor.

Conferință privind tehnologia și chimia silicaților

În cursul acestui an se desfășoară în București un ciclu de comunicări tehnico-științifice lunare privind chimia și tehnologia silicaților. Pînă în prezent a fost prezentată cadrelor de specialitate o serie de lucrări interesante.

În comunicarea intitulată: « *Acțiunea silicatului și hidrosulfitului de sodiu în procesul de înnobilare a caolinului* », ing. F. Ropceanu, de la Institutul de cercetări în construcții și economia construcțiilor din București, a descris fluxul tehnologic de preparare a caolinului spălat de Aghireș din producția curentă de la Vadul Crișului. S-a arătat principiul de înnobilare a caolinului de Aghireș spălat în instalația de la Vadul Crișului, prin separarea hidrogravimetrică a mineralelor dăunătoare în prezența silicatului de sodiu și prin solubilizarea limonitului redus în acid sulfuric (în laborator).

De asemenea, au fost date caracteristicile nisipului brut caolinos, ale caolinului spălat și ale caolinului înnobilat, și anume: compoziția mineralogică, granulometrică și chimică, proprietățile fizico-mecanice înainte și după ardere.

În comunicarea privind « *Influența compoziției asupra rezistențelor chimice ale sticlelor industriale* », ing. D. Tențulescu, ing. E. Popovici și ing. M. Mușat, de la Institutul de cercetări în construcții și economia construcțiilor din București, au arătat că variațiile rezistențelor hidrolitice ale sticlelor industriale în funcție de compoziție s-au stabilit prin înlocuirea succesivă a silicei și a oxidului de sodiu cu diferiți oxizi metalici (ZnO, MgO, CaO, B_2O_3, PbO, BaO și Al_2O_3).

Pentru buna apreciere a justei legături dintre sticlele cu adaosuri variate de oxizi metalici, s-au făcut analize chimice pentru determinarea conținutului de oxizi respectivi trecuți în soluție după fierbere.

Adaosurile de oxid de zinc îmbunătățesc considerabil rezistențele la hidroliză, chiar în cazul unui conținut mare de alcalii.

În comunicarea « *Considerații asupra reologiei pastelor brute pentru ciment cu adaos de praf recuperat din gazele de cuptor* », ing. N. Nicolaescu, de la Institutul de cercetări în construcții și economia construcțiilor din București, a arătat că pasta de cuptor are o viscozitate mărită și nu mai curge atunci cînd se amestecă cu praful format în cuptorul rotativ și colectat cu dispozitivele de desprăfuire a gazelor evacuate din cuptor. La amestecarea prafului cu pasta de cuptor se formează hidroxid de calciu, deci ioni de calciu. Ionii de calciu sînt absorbiți și puternic reținuți de către particulele de minerale argiloase (macroanioni) conținute de pasta de cuptor, ceea ce duce la scăderea potențialului electronegativ al macroanionilor și deci la creșterea viscozității pastei cu praf.

Adăugînd pastei de cuptor sau prafului anumite substanțe — cum ar fi soluția bisulfitică reziduală sau derivații ei — care joacă rolul de coloizi de protecție, potențialul electronegativ reapare pe suprafața macroanionilor și pasta cu praf este fluidă.

Prin această metodă, praful se poate reintroduce în cuptorul rotativ amestecat cu pasta de cuptor, fără pericolul de îngroșare a pastei cu praf.

Lucrarea « *Anticorosivi pentru refractare acționînd prin micșorarea tensiunii superficiale la interfața cu topiturile* », prezentată de conf. R. Dinescu, de la Institutul politehnic București, urmărește studiul comportării oxizilor de Al_2O_3, BeO, TiO_2, ZrO_2 și V_2O_5 la umezirea cu o topitură de sticlă silico-plumbo-potasică.

A fost folosită metoda picăturii așezate, pe cale fotografică, utilizîndu-se o aparatură simplă. S-au măsurat unghiul de contact și lucrul de adeziune în funcție de temperatură, pînă la 1 200°C. Rezultatele arată marea aptitudine de umezire a Al_2O_3 și BeO și adeziunea redusă pentru V_2O_5 și ZrO_2.

În lucrarea « *Perle de sticlă pentru semnale de circulație pe bază de reflecție* », ing. D. Tențulescu, de la Institutul de cercetări în construcții și economia construcțiilor din București, prezintă rezultatele obținute printr-un procedeu experimentat în fază de laborator. S-au obținut perle complet sferice, pînă la diametrul de 0,2 mm, din patru feluri de sticle, dintre care două calcosodice și două cu oxid de plumb.

Se arată diferența referitoare la condițiile termice din cuptor în funcție de compoziție și totodată diferența între tensiunile superficiale la diferite temperaturi ale acestor două tipuri de sticle.

În comunicarea « *Turnarea la cald sub presiune a sistemelor disperse ceramicăliant termoplastic, un nou procedeu tehnologic aplicat în industria ceramică* », ing. M. Nicolae, ing. B. Marcus și ing. L. Diaconu, de la Institutul de cercetări electrotehnice din București, prezintă principiile care stau la baza noului procedeu tehnologic pentru industria ceramică. S-au analizat diferitele aspecte ale tehnologiei în comparație cu procedeele clasice cunoscute. S-au arătat rezultatele obținute la lucrările efectuate în ultimii ani la Institutul de cercetări electrotehnice din București și direcțiile principale de aplicare a acestui procedeu. S-a indicat schema tehnologică, prezentîndu-se problemele puse de aplicarea în fabricație a procedeului. S-au prezentat piesele realizate la I.C.E.T. și « Electroceramica » — Turda pe baza studiilor efectuate.

Toate comunicările au fost audiate cu mult interes de cadrele interesate și au fost urmate de ample discuții și întrebări.

RECENZII

Analele romîno-sovietice, seria Chimie nr. 4/1961

Numărul 4/1961 al acestei publicații cuprinde materiale de sinteză documentare și unele articole de contribuție originală. Astfel, autorii I. S. Lipatov și N. F. Proșliakova prezintă lucrarea « Concepțiile moderne asupra gelificării în soluțiile de polimeri și asupra structurii gelurilor »; M. F. Sostakovici și F. D. Sidelkovskaia se ocupă de « Polimeri medicamentoși ». N. N. Tilicenko și colaboratorii comunică date experimentale privind condensarea ciclohexanonei cu aldehida izoamilică. Autorii ajung la concluzia că reacția de condensare urmează cursul normal al unei condensări dicetonice.

În domeniul « chimiei fizice », revista publică un studiu asupra mecanismului reacțiilor chimice și presiunilor înalte.

Referindu-se la compuși organo-metalici complecși, catalizatori de polimerizare a olefinelor, N. Topciev și colaboratorii prezintă o serie de date experimentale și teoretice care evidențiază posibilitățile acestor catalizatori și elucidează mecanismul de polimerizare stereospecifică.

În legătură cu problemele legate de evoluția biocatalizatorilor, I. A. Nikolaev face o analiză a tendințelor generale de dezvoltare a sistemelor catalitice, legate între ele prin cele mai diferite tipuri de legătură, și a aspectului lor termodinamic.

Un rol deosebit au în prezent reactivii organici în chimia analitică modernă. În ceea ce privește bazele teoretice ale reactivilor organici, acestea permit să se prevadă comportarea unui anumit reactiv organic față de diverși ioni anorganici. În această problemă, I. Scheizer prezintă lucrarea « Realizări în domeniul utilizării reactivilor organici ». După ce dezvoltă cîteva noțiuni teoretice, autorul prezintă condițiile de precipitare a elementelor cu H_2S și cu tionalid, relația dintre reactivii organici cu aceeași grupare analitică funcțională, dar cu însușiri analitice diferite, și reactivii organici în analiza polarografică.

C. Săndulescu prezintă o lucrare despre compoziția și structura proteinelor din cereale.

La rubrica « Cronica vieții științifice », revista publică o dare de seamă de la al V-lea Congres internațional de biochimie. De asemenea, se prezintă informări cu privire la adunarea generală a secției de științe chimice a Academiei de științe a U.R.S.S., cu privire la consfătuirea unională asupra mijloacelor chimice de protecție a plantelor și cu privire la consfătuirea în problemele chimiei combinațiilor complexe ale cobaltului și ale nichelului.

J. Mathier și *A. Aller:* **Principiile sintezei organice.** Traducere din l. franceză. Editura pentru literatura din limbi străine. În carte se expun fazele teoretice ale sintezei organice și se generalizează problemele referitoare la mecanismul reacțiilor principale și structura compușilor organici. Autorii tratează în amănunt problema structurii atomilor și moleculelor și caracterul legăturii chimice. Se examinează detaliat mecanismele celor mai importante reacții organice — cu ioni, radicali etc. —, mecanismele proceselor de substituire, adiționare, scindare, regrupare etc. O atenție deosebită este acordată stereochimiei compușilor organici. Lucrarea se adresează chimiștilor specialiști în domeniul chimiei organice.

*** **Analiza urmelor de elemente.** Sub redacția lui L. Yo și G. Koch. Traducere din l. engleză. Editura pentru literatura din limbi străine.

Cartea are la bază materialul simpozionului consacrat determinării urmelor de elemente în diverse produse industriale și biologice. Lucrarea este compusă din 24 capitole, în care se examinează diverse metode chimice, fizico-chimice și fizice de analiză. Printre noile metode fizice și fizico-chimice se expun cromatografia, schimbul de ioni, microscopia chimică, analiza cu picătura, colorimetria și analiza luminescentă. Dintre metodele electrochimice de analiză se discută potențiometria, polarografia, amperometria și voltamperometria. Într-o serie de capitole se vorbește despre metodele spectrometrice de analiză, aparatura utilizată, sensibilitatea determinării urmelor de elemente, separarea lor, concentrarea și sursele de impurificare. Cartea se adresează chimiștilor analiticieni.

*** **Ierbicide și insectofungicide.** Culegere. Traducere din l. engleză și l. germană. Editura pentru literatura din limbi străine.

Lucrarea cuprinde articole publicate în cursul anului 1960 în legătură cu sinteza, mecanismul de acțiune și utilizarea insecticidelor organice cu fosfor și clor, noi produse sinergetice și metabolismul insecticidelor. De asemenea, se trec în revistă lucrările în care se examinează problema toxicității diverselor noi insecticide cu clor, care se obțin prin sinteza dien din hexaclorciclopentadienă.

B. A. Dogalkin, A. A. Donțov : **Reacția dintre polietilenă și sulf.** În: Vîsokomolekulearnîe soedinenia, nr. 11/1961, p. 1746—1754. Problema structurii polimerilor saturați prezintă o deosebită importanță în legătură cu îmbunătățirea proprietăților lor termice și mecanice. Aceasta se poate realiza sub influența radiațiilor ionizante sau pe baza reacției dintre acești polimeri și peroxizii.

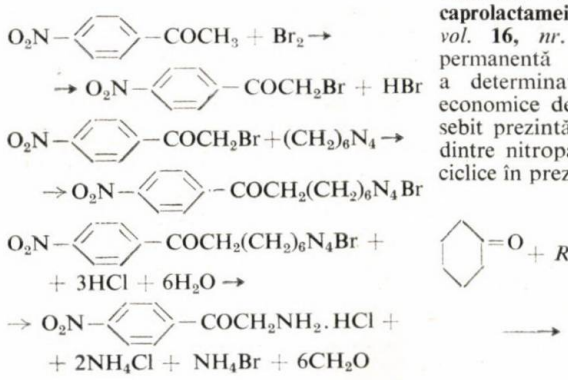
Folosind pentru același scop reacția dintre polietilenă și sulf, cunoscut ca un agent de vulcanizare clasic, autorii redau în această lucrare rezultatele obținute.

Pe baza vitezei de degajare a hidrogenului sulfurat, autorii au studiat cinetica acestei reacții. Produsul obținut reprezintă un gel insolubil, în care numărul legăturilor transversale formate este direct proporțional cu cantitatea de sulf reacționată.

Energia de activare a acestui proces este de 44,4 kcal/mol.

G. S. Klebanov, F. B. Naidis, N. V. Pahomova: **Extracţia bromului din deşeurile de la fabricarea cloromicetinei.** *Mediţinskaia promîşlennost, vol.* **16,** *nr. 1/1962, p. 28.* În prezent, la fabricarea cloromicetinei se foloseşte brom pentru bromurarea *p*-nitroacetofenonei.

Chimismul primelor faze de sinteză a cloromicetinei poate fi reprezentat astfel:



Astfel, bromul introdus la început se degajă parţial sub formă de acid bromhidric, iar restul sub formă de săruri de amoniu. Întrucît recuperarea bromului care se degajă ca acid bromhidric a fost rezolvată, autorii au realizat recuperarea bromului din apele-mume, în care bromul se găseşte ca bromură de amoniu. Pe baza unui studiu amănunţit, ei stabilesc că recuperarea bromului decurge cel mai avantajos după îndepărtarea formaldehidei din amestec, prin clorurarea şi tratarea reziduului cu alcali. Astfel, autorii reuşesc să recupereze 1 t brom din 26 t ape-mume. Costul bromului recuperat este cu 35—45% mai mic decît preţul de cost de achiziţie.

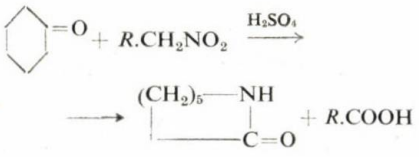
B. V. Erofeev, S. F. Naumova, I. V. Kuleskaia, V. P. Marîkin, L. G. Ţikalo: **Polimerizarea etilenei în prezenţa catalizatorului complex de anisolat de trietilaluminiu şi tetraclorură de titan.** În: Vîsokomolekulearnîe soedinenia, nr. 11/1961, p. 1705—1707. Folosind un catalizator nou pentru polimerizarea etilenei, şi anume complexul format din anisolatul de trietilaluminiu şi tetraclorura de titan, autorii au stabilit că polietilena astfel obţinută este, din punctul de vedere al proprietăţilor fizice, analogă cu cea obţinută sub acţiunea catalizatorului de triizobutilaluminiu-tetraclorură de titan.

Caracteristica cea mai importantă a acestui proces constă în raportul dintre anisolatul de trietilaluminiu şi tetraclorura de titan, a cărei creştere are drept urmare o descreştere a greutăţii moleculare a polietilenei.

În partea experimentală este redată metoda de preparare a catalizatorului cît şi cea de efectuare a procesului de polimerizare.

A. T. Marunina: **Determinarea amperometrică a zincului prin metoda cu piridină şi rodanură.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 1/1962, pag. 25—26.* Titrarea amperometrică a zincului se efectuează în soluţii de piridină 0,1 *M* cu o soluţie de rodanură de potasiu, la un potenţial de —1,2 V. Prezenţa ionilor de Fe^{2+}, Mn şi metale alcalino-pămîntoase nu împiedică determinarea. Metoda este indicată pentru analiza electroliţilor din industria zincului.

I. A. Şmidt, O. B. Kelţeva, N. I. Simonova: **Utilizarea nitroparafinelor în producţia caprolactamei.** *Himiceskaia promîşlennost, vol.* **16,** *nr. 1/1962, p. 15.* Creşterea permanentă a producţiei caprolactamei a determinat stabilirea unei metode economice de producţie. Un interes deosebit prezintă metoda constînd în reacţia dintre nitroparafinele primare şi cetonele ciclice în prezenţa acidului sulfuric oleum:



Pe baza experimentărilor făcute, autorii constată că folosirea acidului sulfuric oleum duce la creşterea randamentului în caprolactamă şi la scăderea randamentului în acid carboxilic (acid acetic) produs secundar. Metoda de preparare cuprinde două faze. Prima fază constă în hidroliza nitroparafinelor primare cu acid sulfuric cu formare de sulfat de hidroxilamină. Faza a doua a procesului constă în reacţia sulfatului de hidroxilamină (după îndepărtarea acidului carboxilic) cu ciclohexanona în prezenţă de acid sulfuric oleum.

O. N. Şuvalov, M. F. Puşlenkov: **Metode de calcul al repartiţiei substanţelor în cazul extracţiei în contracurent.** *Radiohimia, nr. 6/1961, pag. 667—675.* Se propune o metodă de calcul al concentraţiei substanţelor în procesele de extracţie în contracurent şi o metodă grafică pentru determinarea randamentului aparatelor de extracţie. Metodele sînt ilustrate prin două exemple, referitoare la extracţia uraniului şi a acidului azotic.

I. M. Harag, M. D. Iavlinski, B. M. Savin: **Îmbunătăţirea sintezei butamidei.** *Mediţinskaia promîşlennost, vol.* **16,** *nr. 2/1962, p. 39.* Printre sulfamidele antidiabetice folosite în prezent, cea mai mare utilizare o are butamida (N_1-(4-metil-sulfanilil) N_2-*n*-butilureea).

Sinteza industrială a acestui produs se poate realiza în două feluri, şi anume:

— condensarea *n*-butilizocianatului cu sarea de sodiu sau potasiu a *p*-toluensulfamidei;

— condensarea *n*-butilaminei cu *p*-toluilsulfoniluretanul.

Autorii au studiat varianta a doua, arătînd că este posibilă obţinerea *p*-toluilsulfonilureei în fază solidă. Ei studiază hidroliza *p*-toluilsulfonilureei în *p*-toluilsulfoniluretan şi propun o metodă de condensare a *p*-toluilsulfoniluretanului cu *n*-butilamina, care dă un randament în produs finit de 86,3%.

V. V. Volhin, V. L. Zolotavin: **Utilizarea congelării pentru separarea izotopilor radioactivi din soluţii.** *Radiohimia, nr. 6/1961, pag. 719—720.* S-a cercetat influenţa congelării asupra eficacităţii separării unei serii de izotopi radioactivi (^{51}Cr, ^{59}Fe, ^{95}Nb, ^{95}Zr) din soluţii. S-a constatat că prin congelare se pot separa aceşti izotopi în cantităţi care pot atinge, în unele cazuri, pînă la 98% din cantitatea iniţială. Congelarea permite separarea hidroxizilor coloidali ai metalelor din soluţii, fără utilizarea coagulanţilor.

V. A. Zaharov, A. P. Voiloşnikova, O. A. Songhina: **Determinarea amperometrică a arsenului trivalent şi pentavalent în minereuri.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 1/1962, pag. 27—28.* Arsenul pentavalent se determină amperometric în prezenţa iodurii de potasiu la un potenţial de +0,2 V. Arsenul trivalent se titrează amperometric într-o altă probă, în prezenţa cromatului de potasiu. Metoda este suficient de precisă pentru analiza diferitelor minereuri.

M. L. Vlodaveţ, R. A. Golbert, V. N. Odinokov, I. D. Sinovici: **Determinarea cromatografică a dimerului acroleinei în amestecul de reacţie.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 2/1962, p. 145—146.* S-a elaborat o metodă cromatografică de separare a amestecului de acroleină şi de dimer al acroleinei din soluţii benzenice. Metoda este precisă şi reproductibilă. Pentru fiecare dintre cei trei componenţi ai sistemului (acroleină, dimer, benzen) s-a ales cîte o substanţă standard cu temperatura de fierbere apropiată de cea a compusului respectiv. Eroarea relativă a metodei este de circa 4%.

S. Stanceva, I. P. Alimarin, E. P. Ţinţevici: **Separarea cu ajutorul schimbătorilor de ioni a indiului de zinc în soluţii conţinînd ioni sulfat.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 2/1952,* p. *156—158.* Cantităţile mici de indiu se pot separa de cantităţi mari de zinc (raport 1 : 100 şi 1 : 1 000) pe anionitul EDE-IOP, sub formă de sulfat, într-o soluţie 0,5 *M* de sulfat de amoniu. Cantităţile mici de zinc se pot separa de cantităţi mari de indiu (raport 1 : 1000 şi 1 : 10 000) pe cationitul KU-2, sub formă de sare de amoniu, într-o soluţie 0,3 *M* de sulfat de amoniu şi 0,01 *M* de acid sulfuric.

L. I. Jivaikin, I. I. Stavniţer: **Aparat pentru măsurarea grosimii peliculelor lichide subţiri.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 2/1962, p. 237 — 238.* S-a construit un aparat pentru măsurarea grosimii peliculelor lichide subţiri aplicate pe un suport transparent. Construcţia aparatului se bazează pe variaţia intensităţii luminii care trece prin peliculă în funcţie de grosimea acesteia (la o concentraţie constantă a soluţiei care formează pelicula). S-au obţinut rezultate comparabile cu cele obţinute prin alte metode. Se dă schema aparatului.

M. S. Eventova, E. N. Safonova : **Relativ la analiza acizilor graşi bibazici.** *Vestnik Moskovskovo Universiteta, Seria Himia, nr. 1/1962, p. 68—72.* Drept reacţie calitativă pentru identificarea acizilor graşi bibazici poate servi reacţia dintre rezorcină şi acizii respectivi în prezenţa H_2SO_4 conc.; sensibilitatea reacţiei este de $1.10^{-4}-1.10^{-6}$ g/ml. Acizii bibazici graşi C_2, C_4-C_6 pot fi identificaţi după culoarea luminescenţei soluţiilor lor alcaline cu rezorcina. Reacţia dintre rezorcină şi ciclopentanonă poate servi drept reacţie calitativă pentru ciclopentanonă. Se indică metoda bazată pe determinarea luminescenţei în ultraviolet pentru identificarea acidului adipic.

E. P. Krîşin, N. A. Poddubnaia : **Sinteza eterilor benzilici şi aminoacizilor.** *Vestnik Moscovskovo Universiteta. Seria Himia, nr. 1/1962, p. 75—77.* S-a stabilit posibilitatea obţinerii eterilor aminoacizilor prin tratare cu alcool benzilic în prezenţa unei soluţii de acid clorhidric şi sub barbotare cu HCl gazos. S-au obţinut clorhidraţii eterilor benzilici ai *dl*-leucinei, *dl*-serinei, *dl*-fenilaminei, acidului *l*-glutamic cu randamente de 50—95%.

Z. V. Popova, D. M. Ianovski, N. V. Kozlova, A. I. Krîmova : **Influenţa derivaţilor triazinei simetrice asupra stabilităţii clorurii de polivinil.** *Jurnal prikladnoi himii,* **35,** *nr. 1/1962, p. 164—170.* Experienţele efectuate cu derivaţi ai sim-triazinelor (2, 4, 6-triaminotriazine, 2, 4,6-trianilino-sim-triazină, 2, 4, 6-tri-(*o*-cloranilina)-sim-triazină ş.a.) ca adaosuri (individuale sau în amestec cu acceptări pentru HCl gazos) la clorura de polivinil au arătat că aceşti compuşi sînt fotostabilizatori eficace, favorizînd încetinirea procesului de îmbătrînire a articolelor de PCV sub influenţa luminii. Acţiunea lor se bazează atît pe capacitatea lor de filtrare a luminii cît şi pe tendinţa de inhibiţie a reacţiilor radicalice înlănţuite, care se produc la descompunerea fotochimică a PCV.

V. N. Anohin, I. P. Muhlenov, D. G. Traber, O. S. Cehov, B. N. Şekun, R. Z. Hiterer : **Studiul sintezei amoniacului în strat de catalizator fluidizat.** *Jurnal prikladnoi himii,* **35,** *nr. 1/1962, p. 37—42.* Se prezintă rezultatele experimentale ale studiului sintezei amoniacului în strat fluidizat de catalizator şi schema instalaţiei folosite.

S-au studiat următorii parametri ai sintezei: temperatura, viteza volumetrică a gazului, dimensiunile particulelor de catalizator, viteza liniară a gazului.

S-a calculat energia de activare a procesului (41 000 kcal/mol. kg) şi s-a arătat că constanta de viteză a procesului în strat fluidizat nu depinde de viteza volumetrică a gazului. Creşterea vitezei liniare duce la micşorarea vitezei globale a reacţiei.

I. P. Işkin, N. F. Katina : **Dinamica adsorbţiei bioxidului de carbon din amestecuri la presiune atmosferică şi presiuni joase.** *Jurnal prikladnoi himii,* **35,** *nr.1/1962, p. 104—111.* În lucrare se studiază dinamica adsorbţiei CO_2 din amestecuri la presiune joasă, datele experimentale asupra schimbului de masă fiind exprimate prin ecuaţii criteriale. Ecuaţiile au fost verificate pe parametrii obţinuţi la adsorbţia CO_2 din aer la presiune joasă în condiţii semiindustriale. Drept adsorbant s-au utilizat alumină activă şi silicagel. Datele obţinute se pot aplica adsorberelor utilizate în instalaţiile de obţinere a oxigenului tehnic şi tehnologic.

I. I. Lurie, V. A. Panova : **Determinarea furfurolului şi a derivaţilor lui în apele reziduale industriale.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 2/1962, p. 281—285.* S-au elaborat două metode colorimetrice de determinare a furfurolului în apele reziduale industriale: cu acetat de anilină şi cu acetofenonă. Prezenţa metilfurfurolului şi a oximetilfurfurolului nu împiedică efectuarea determinării. S-a elaborat metoda de determinare individuală a furfurolului şi metilfurfurolului din amestecuri. Eroarea metodei este de −2,5% pentru furfurol şi de +2,5% pentru metilfurfurol.

S. E. Kreimer, N. V. Tujilima, L. M. Gaeva, A. S. Lomehov : **Separarea fierului prin extracţie cu un amestec de acizi graşi din fracţiunea C_7-C_9.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 3/1962, p. 266—268.* Se descrie o metodă aplicabilă pentru soluţii puternic colorate de nichel, cobalt şi crom, care conţin cantităţi mari de fier. Metoda se bazează pe extragerea fierului sub formă de săruri ale acizilor graşi, dizolvaţi în cloroform, urmată de o a doua extracţie şi de titrarea mercurimetrică a fierului sau de determinarea lui fotometrică. Extracţia se face la *p*H = 5,37. Influenţa dăunătoare a cuprului se înlătură prin adăugare de tiouree.

B. M. Luskina, S. V. Siavţillo, G. G. Larikova : **Determinarea titanului şi aluminiului în deşeurile provenite de la fabricarea trietilaluminiului.** *Plasticeskie massi, nr. 3/1962, p. 16.* Trietilaluminiul, care se foloseşte în industrie drept catalizator pentru polimerizarea stereospecifică a olefinelor, se sintetizează în prezenţă de titan activat. Deşeul obţinut de la această sinteză, care conţine titan, aluminiu nereacţionat, oxid de aluminiu şi fier fin dispersat, se analizează în ceea ce priveşte conţinutul acestor componente.

Autorii propun o nouă metodă complexonometrică de analiză a aluminiului în acest amestec, care se bazează pe formarea unei combinaţii complexe a aluminiului cu trilon B.

Pentru a realiza această analiză este necesară separarea prealabilă a titanului şi fierului. O astfel de separare se obţine prin precipitarea selectivă a acestor două elemente cu cupferonă, titanul fiind determinat colorimetric într-o probă paralelă cu perhidrol.

Precizia determinării titanului este de 2%, iar cea a aluminiului, de 1%.

A. D. Petrov, E. P. Zaharov, N. A. Zadarajnii, V. A. Ponomerenko : **Sinteza monomerilor organo-silicici cu grupe nitrilice.** *Jurnal prikladnoi himii,* **35,** *nr. 2/1961, p. 385—389.* Autorii au experimentat o serie de noi catalizatori de cianetilare a triclorsilanului (dimetilaminoacetonitril, dimetilaminopropionitril, di-(β-cianetil)-cianamidă). Pe baza ciclohexan-3-carbonitrilului şi β-aliloxipropionitrilului s-au obţinut noi monomeri organo-silicici cu grupe nitrilice. Se prezintă condiţiile de sinteză şi caracteristicile fizico-chimice ale monomerilor sintetizaţi.

O. K. Sokolov : **Calculul viscozităţii sărurilor (oxizilor) în stare topită.** *Izvestiia vîşşih ucebnîh zavedenii. Ţvetnaia metallurghia, nr. 1/1962, p. 89—93.* În literatură există puţine date asupra viscozităţii topiturilor formate din săruri sau oxizi. Autorii propun determinarea viscozităţii acestor topituri în funcţie de caracteristicile cristalochimice ale compuşilor respectivi. Se propune o formulă generală pentru calculul viscozităţii sărurilor şi oxizilor la temperaturi apropiate de punctul de topire. Se dau tabele cuprinzînd viscozitatea unor fluoruri, cloruri, sulfuri şi oxizi.

E. V. Hamski, V. F. Levcenko, V. G. Prohorov, N. I. Smaghin : **Determinarea cantităţilor mici de apă în metanol prin metoda ultrasunetelor.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 2/1962, p. 312—313.* S-a elaborat o metodă pentru determinarea cantităţilor mici de apă din metanol, cu ajutorul ultrasunetelor. Drept lichid de comparaţie etalon s-a folosit apa bidistilată, în care viteza de propagare a sunetului la 20°C este de 1 484 m/s. Metoda permite determinarea apei din metanol cu o precizie de ± 0,05%.

I. I. Levitki, E. A. Udalţova, M. G. Ganikberg : **Obţinerea ciclohexanului pur prin hidrogenarea catalitică a benzenului care conţine tiofen.** *Jurnal prikladnoi himii,* **35,** *nr. 1/1962, p. 204—206.* În studiul hidrogenării benzenului cu conţinut de tiofen la 250 at şi 340—355°C, în prezenţa catalizatorului industrial de $NiS-WS_2-Al_2O_3$, fără recirculaţia hidrogenului, s-a stabilit că din benzenul cu 0,1—0,2% sulf se poate obţine ciclohexan de puritate 99—99,6%. Conţinutul de sulf în ciclohexan variază între 0,010 şi 0,015%. Procesul se poate realiza în condiţiile unei funcţionări de lungă durată a catalizatorului, care asigură o conversie a benzenului la ciclohexan de circa 99%.

V. A. Voskresenski, S. S. Şakirzianova : **Cu privire la variaţia efectului la plastifiere a polimerilor în funcţie de natura chimică şi structura plastifianţilor.** *Jurnal prikladnoi himii,* **35,** *nr. 1/1962, p. 217—221.* În experienţele de plastifiere a răşinilor PF-4 (pe bază de PCV) cu diferiţi plastifianţi monomeri solizi, compatibili cu polimerul (naftalină, α-naftol, difenil, azobenzen, stilben, *o*-toluidină, fenolftaleină, antracen, antrachinonă etc.), s-a constatat că efectul de plastifiere depinde în cea mai mare măsură de particularităţile structurii chimice, de dimensiunea şi forma moleculelor plastifiantului, precum şi de prezenţa şi poziţia grupelor funcţionale în molecula acestor substanţe. S-a arătat, de asemenea, că unii plastifianţi policiclici de tipul *o*-toluidinei îndeplinesc funcţia de umpluturi active, mărind apreciabil rezistenţa la rupere a peliculelor de PCV.

DOCUMENTARE

Chimie anorganică

Obținerea hafniului de înaltă puritate

Hafniu foarte pur s-a obținut cu ajutorul metodei denumite electrorafinare în săruri topite. Hafniul de purificat formează anodul, iar catodul este confecționat din oțel. Drept electrolit servește un amestec topit din clorură de sodiu, clorură de potasiu și eventual alte săruri anorganice. La trecerea unui curent prin această instalație, hafniul trece prin electrolitul topit și se depune pe catodul de oțel. Majoritatea impurităților rămîn pe anod sau sînt reținute în electrolit. Hafniul se depune pe catod sub formă de cristale aciforme, ramificate, fiind suficient de pur pentru a fi folosit pentru reactoare ca bare de control.

07-1-032

Nou material termoelectric

Aliajul din germaniu și siliciu poate servi ca material termoelectric. Un generator construit din plăci din acest aliaj, avînd o suprafață de circa 900 cm^2, dă la încălzire la 1 000°C un randament de pînă la 10 kW. Aliajul este stabil la temperaturi ridicate.

07-1-033

Extracția zirconiului din soluții

Ionii de zirconiu pot fi extrași din soluții acidulate cu acid percloric cu ajutorul acidului di-*n*-butil-fosforic, în funcție de concentrația acidului.

Prin măsurarea repartiției zirconiului în reacție cu concentrațiile de $HClO_4$ H; ClO_4Zn și acid di-*n*-butil-fosforic, s-a putut arăta că, în concentrații de 1–4 *M* $HClO_4$ și concentrații de zirconiu de 10^{-10} *M*, faza apoasă conține un complex 2 : 1 alchilfosfat-zirconiu.

Extracția zirconiului are loc sub forma de tetra-(di-*n*-butil-fosfat) al acidului dibutil-fosforic dimer, conform reacției:

$$Zn(DBP)_2^{2+} + 3(HDBP)_2 \rightleftarrows Zr[H(DBP)_2]_4 + 2H^+,$$

avînd o constantă de echilibru $K = (5{,}7 + 0{,}9)\cdot 10^{11}\ [Mol/l]^{-1}$.

07-1-034

Un nou procedeu de rafinare a cuprului

După un nou procedeu, cuprul brut, cu un conținut de 0,7–0,8% oxigen, se rafinează cu un amestec de gaze obținut prin arderea parțială a gazului metan. Metanul este ars conform relației:

$$CH_4 + 0{,}5\ O_2 + 1{,}88\ N_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 1{,}88\ N_2.$$

Metanul trebuie să fie complet liber de sulf. Pentru arderea parțială se întrebuințează un amestec compus din metan și aer, în proporție de 1 : 2,85–3. Arderea are loc într-un carburator de construcție specială, gazele de ardere trecînd apoi printr-o cameră care conține un catalizator. Gazele rezultate sînt introduse în furnal cu ajutorul unui injector.

Această metodă se aplică într-o instalație de rafinare avînd o capacitate de 100 000 t/an.

07-1-035

Obținerea acidului sulfuric cu ajutorul radiațiilor de energie înaltă

Actualmente se cunosc două tipuri de reacții pentru obținerea acidului sulfuric cu ajutorul radiațiilor de energie înaltă. Prima metodă este oarecum similară procedeului cu camera de plumb. Într-un reactor se iradiază, sub răcire, un amestec de apă-bioxid de sulf 1 : 1, la o presiune de oxigen de 3 at. Are loc, probabil, o reacție de lanț conform schemei:

$$H_2O \rightarrow H^\cdot + OH^\cdot;\quad H^\cdot + O_2 \rightarrow HO_2^\cdot;\quad OH^\cdot + OH^\cdot \rightarrow H_2O_2;$$

$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow \underline{H_2SO_4}$$

$$HO_2^\cdot + H_2O + SO_2 \rightarrow \underline{H_2SO_4} + OH^\cdot$$

$$OH^\cdot + SO_2 \rightarrow HSO_3^\cdot;\quad HSO_3^\cdot + H_3O \rightarrow \underline{H_2SO_4} + H^\cdot$$

După a doua metodă, un amestec de bioxid de sulf și oxigen este supus iradierii intense. Se formează direct acid sulfuric:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4.$$

07-1-036

Obținerea diamantelor semiconductoare

Prin impurificarea grafitului și a catalizatorului întrebuințat la sinteza diamantului cu bor, beriliu sau aluminiu, a fost obținut un diamant, care are proprietăți semiconductoare. Se lucrează la temperatura de 2 000°C și la o presiune de aproximativ 70 000 at.

07-1-037

Obținerea deuteriului cu un conținut redus în tritiu

După un nou procedeu s-au obținut deuteriu și oxid de deuteriu (apă grea) avînd o puritate foarte mare. Procedeul se bazează pe fenomenul că la electroliză apa grea D_2O eliberează mai repede molecule de D_2 decît DTO molecule de DT. În modul acesta tritiul se acumulează în electrolit, pe cînd faza gazoasă se îmbogățește în deuteriu. Deuteriul concentrat se transformă din nou în apă grea, care se supune din nou electrolizei. Prin alternarea de șapte ori a acestor operații se obține deuteriu de puritatea dorită (1 p. deuteriu la $6{,}10^{-16}$ p. tritiu).

Drept electrolit se întrebuințează apa grea cu un adaos de 10% carbonat de potasiu. Electroliza se efectuează la o intensitate de 1 000 A și la 3,5 V. Vasul de electroliză servește drept catod, iar anodul este confecționat dintr-un tub de nichel. D_2 și O_2 părăsesc celula împreună și sînt arși într-un tub de oțel inoxidabil. Instalația are o capacitate de 115 l deuteriu/h.

07-1-038

O nouă metodă de obținere a aluminiului

Oxidul de aluminiu brut, așa cum se obține din bauxită, se reduce pînă la aluminiu metalic. Acesta se amestecă cu clorură de aluminiu, la temperatura de 1 000–1 200°C și la presiunea de o atmosferă. Se formează subclorura de aluminiu, AlCl, care, fiind volatilă, se condensează într-un recipient. Recipientul, construit dintr-un material refractar, conține aluminiu metalic topit, avînd temperatura de 700–800°C. La această temperatură are loc disproporționarea subclorurii de aluminiu și se formează din nou aluminiu metalic și clorură de aluminiu:

$$AlCl_3 + 2Al \rightleftarrows 3AlCl.$$

Clorura de aluminiu rezultată este recirculată, iar aluminiul metalic în exces se răcește și se scoate din circuit. El este răcit cu ajutorul unei topituri de clorură de aluminiu și clorură de sodiu.

07-1-039

Organică

O nouă metodă de sinteză a dicianului

S-a elaborat o nouă metodă de obținere a dicianului prin oxidarea catalitică în fază gazoasă a acidului cianhidric cu bioxid de azot. Drept catalizator au fost încercați compuși de sodiu, de calciu, de magneziu și de argint pe suport de

pumice și de alumină. Rezultatele cele mai bune au fost obținute la presiune atmosferică, la 200–350°C, cu un exces de acid cianhidric. Dicianul se formează conform reacției:

$$2HCN + NO_2 \rightarrow (CN)_2 + NO + H_2O.$$

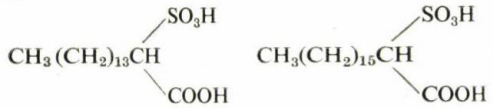
Procedeul poate fi executat în funcționare continuă. Monoxidul de azot care se formează ca produs secundar poate fi ușor regenerat și transformat în bioxid de azot prin oxidare cu aer și recirculat.

Dicianul este un produs intermediar valoros pentru obținerea unui număr mare de compuși organici, dintre care se pot menționa oxamida, cianformamida, etilendiamina, 2-cianpiridina etc.

07–2–030

Noi compuși tensioactivi

Au fost sintetizați acizii α-sulfo-stearic (1) și α-sulfo-palmitic (2):



(1) (2)

Aceștia sînt compuși stabili, de culoare albă, ușor solubili în apă și în dizolvanți polari și insolubili în hidrocarburi alifatice. Sărurile de amoniu sau de metale alcaline pot fi folosite ca detergenți sau ca agenți de flotație.

07–2–031

Obținerea dimetil-sulfoxidului din leșiile reziduale rezultate la celuloza sulfat

Leșiile reziduale, evaporate pînă la un conținut de 45% substanță solidă, se preîncălzesc la 90°C și se introduc, împreună cu sulf topit, la 35 at într-un reactor în care se introduce și abur direct. Temperatura se ridică la 230°C, cînd are loc demetilarea ligninei, respectiv formarea metilmercaptanului și a sulfurii de dimetil. Leșia demetilată se trimite înapoi în fabricație pentru recuperarea alcalilor. Produsele cu sulf se separă din gaze prin răcire. Sulfura de dimetil se obține prin spălare cu hidroxid de sodiu și purificare prin distilare. Ea se transformă prin oxidare cu oxigen și cu tetraoxid de azot în dimetil-sulfoxid:

$$CH_3-S-CH_3 \xrightarrow{N_2O_4 \text{ și } O_2} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-CH_3$$

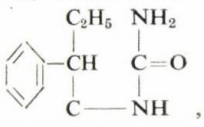
Produsele de oxidare acide se spală din amestecul de reacție cu o soluție de hidroxid de sodiu 5%. Prin distilare în vid rezultă dimetil-sulfoxid cu o puritate de 99,1%.

07–2–032

Biochimie

Un nou medicament anticonvulsiv

Fenil-etil-acetil-ureea, denumită Benuride:

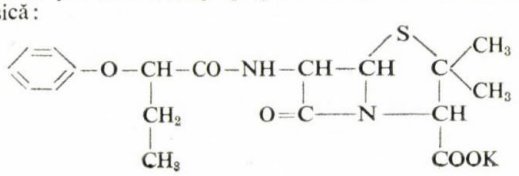


are proprietăți anticonvulsive și se administrează în cazuri de epilepsie psihomotorică, de multe ori în combinație cu doze mici de barbiturați. Folosirea ei este contraindicată în cazuri de insuficiență hepatică sau renală.

07–5–021

O nouă penicilină sintetică

Noua penicilină sintetică, Ultrapen, este un amestec de izomeri *d* și *l* ai α-fenoxipropil-penicilinei, sub formă de sare potasică:

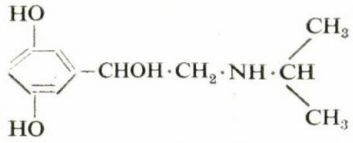


Acest compus antibiotic se administrează oral și dă, în doze identice, o concentrație de patru ori mai mare în sînge decît penicilina V și cu 20% mai mare decît α-fenoxietil-penicilina (feneticilina). Se prezintă sub formă de cristale ușor solubile în apă, de culoare gălbuie. Este foarte eficace contra streptococilor și stafilococilor cu rezistență medie față de penicilină.

07–5–022

Un nou compus simpatomimetic

Sulfatul de 1-(3,5-dihidroxifenil)-1-hidroxi-2-izopropil-aminoetan:



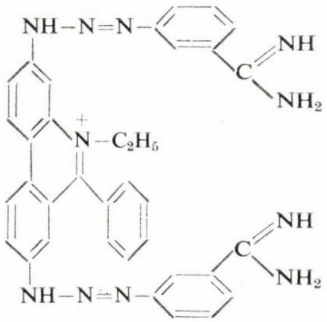
denumit Alupent este un compus simpatomimetic, care are un efect bronholitic foarte bun. El poate fi administrat intravenos, subcutan sau per oral, este bine tolerat, fără efecte secundare.

Compusul este eficace în tratamentul astmei bronșiale.

07–5–023

Un nou medicament tripanocid profilactic

Prin cuplarea clorurii de homidiu tetraazotate cu două molecule de clorhidrat de *m*-amino-benzamidină s-a obținut clorura de 2,7-di-(*m*-amidinofenil-diazoamino)-10-etil-9-fenil-fenantridiniu

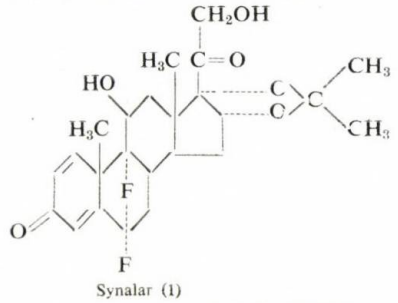


un produs cu efect terapeutic și în special profilactic față de *T. congolense*.

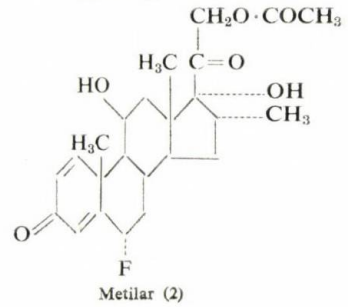
07–5–023

Compuși steroizi antiinflamatorii

Au fost sintetizați noi compuși steroizi antiinflamatorii, care conțin fluor în molecula lor, și anume: 6-α, 9-α-difluoro-16-α hidroxi-prednisolon-16,17-acetonidă (1) și 6-α-fluoro-16-α-metil-prednisolon-21-acetat (2):



Synalar (1)



Metilar (2)

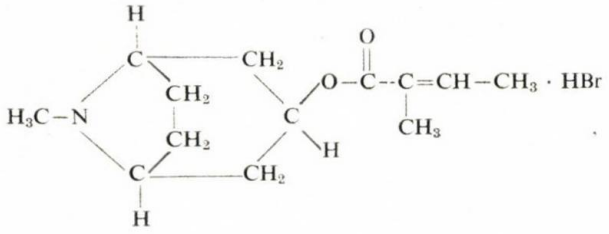
Synalar se administrează local, la dermatoze inflamatorii, fiind aproximativ de 50 de ori mai eficace decît hidrocortizona.

Metilar se administrează oral, în loc de cortizonă sau hidrocortizonă, şi este de 50 de ori mai eficace în ceea ce priveşte efectul antiinflamatoriu decît prednisolona.

07–5–024

Un nou medicament antispasmatic

Bromhidratul de tigloidină, denumit Tiglyssin, care este esterul acidului tiglic al pseudotropinei tiglisina:

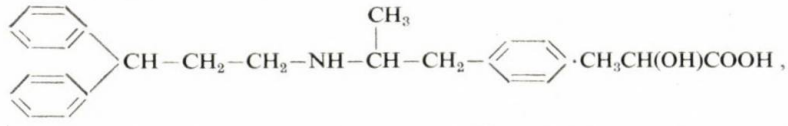


are proprietăţi antispasmatice similare cu atropina. Se administrează contra spasmelor sau stărilor spasmatice cauzate de scleroză, vătămarea coloanei vertebrale etc. Efectul acestui compus este însă paliativ, şi nu curativ.

07–5–025

Un nou medicament pentru tratamentul anginei pectorale

Noul medicament, Synadrin, lactatul de *N*-(3,3-difenilpropil)-1-metil-2-feniletilamin:



are un efect dilatatoriu asupra vaselor coronare. El se administrează în tratamentul anginei pectorale, sub formă de tablete. Este relativ netoxic, fără efecte secundare nedorite.

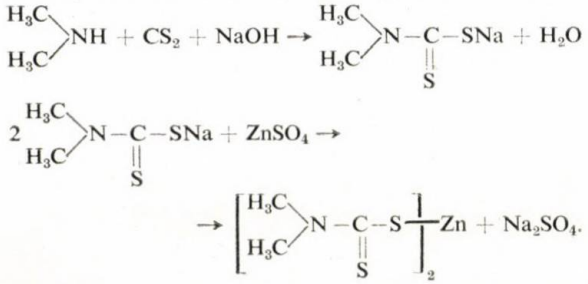
07–6–026

Macromolecule

O nouă metodă de conservare a materialelor textile contra mucegăirii şi putrezirii

A fost elaborată o nouă metodă simplă şi necostisitoare pentru conservarea materialelor textile contra mucegăirii şi putrezirii cu ajutorul dimetil-ditiocarbaminatului de zinc. Acest compus are un efect fungicid puternic, este netoxic pentru mamifere şi este foarte ieftin.

Dimetil-ditiocarbaminatul de zinc se obţine din sarea de sodiu, cu sulfat de zinc. Sarea de sodiu se formează din dimetilamină şi disulfură de carbon, în prezenţa hidroxidului de sodiu:



Avînd în vedere că sarea de zinc este insolubilă, materialele textile se impregnează întîi cu o soluţie apoasă de dimetilditiocarbamat de sodiu şi apoi se trec printr-o soluţie de sulfat de zinc. Spre deosebire de preparatele uzuale, folosite pînă în prezent la conservarea materialelor textile, cu un conţinut de cupru, ditiocarbaminatul de zinc are o culoare albă şi nu influenţează în mod nefavorabil aspectul materialelor albe sau vopsite în culori deschise.

07–4–025

Compuşi siliconici care conţin grupe nitrilice

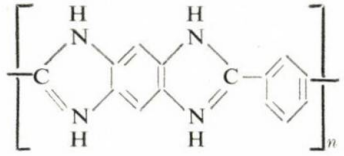
Prin policondensarea hidrolitică a β-cianetil-metil-diclorsilanului şi a dimetil-diclorsilanului s-au obţinut noi compuşi siliconici insolubili în dizolvanţi organici, cu excepţia dioxanului şi a metil-etilcetonei. Ei au constante dielectrice ridicate şi sînt termostabili, rezistînd la temperaturi de 200°C timp de 2 000 ore fără nici o alterare.

Aceşti noi compuşi pot fi folosiţi ca mediu dielectric, ca agenţi pentru evitarea încărcării cu electricitate statică a materialelor textile şi a materialelor plastice, precum şi ca muianţi pentru produse textile.

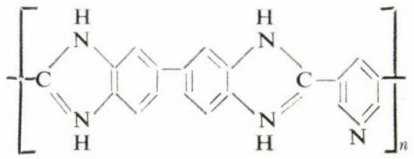
07–4–026

Compuşi macromoleculari termostabili polibenzimidazolici

Prin condensarea în topitură a unor tetraamine aromatice cu esterii acizilor aromatici dicarboxilici, la 250–400°C se formează compuşi macromoleculari polibenzimidazolici de tipul:



sau



Aceşti compuşi sînt termostabili, infuzibili şi nehidrolizabili. Ei sînt solubili în acid sulfuric concentrat, acid formic, dimetilsulfoxid şi, parţial, în dimetilformamidă. Se prezintă sub formă de masă gălbuie şi au o greutate moleculară de aproximativ 54 000.

Prin variaţia componentei esterice se pot obţine polimeri cu radicali de disiloxani în catena principală.

07–4–027

Îmbunătăţirea posibilităţilor de vulcanizare a cauciucurilor siliconice

S-a constatat că, prin introducerea grupelor vinilice în cauciucuri de polisiloxan, acestea pot fi vulcanizate cu cantităţi mai mici de peroxid de benzoil sau chiar cu alţi peracizi, mai puţin activi, şi cu sulf şi compuşi de sulf. Cauciucurile vulcanizate au o rezistenţă termică mai bună la 250°C, avînd o deformare permanentă mai mică la presiune.

07–4–028

Diverse

Schimbători de ioni lichizi

De curînd se întrebuinţează în industrie, drept schimbători de ioni lichizi, electroliţi lichizi, insolubili în apă, solubili în hidrocarburi şi în dizolvanţi organici, nemiscibili cu apa. Spre deosebire de schimbătorii de ioni solizi, care sînt folosiţi în funcţionare discontinuă în pat fix, schimbătorii de ioni lichizi pot fi întrebuinţaţi în funcţionare continuă, în contracurent, pentru extracţia selectivă a anionilor sau cationilor din soluţii apoase. Schimbătorii de ioni lichizi folosiţi în prezent sînt de natură slab alcalină sau slab acidă, deoarece produsele pronunţat acide sau bazice sînt mai uşor solubile în apă şi sînt mai greu regenerabile.

Ca schimbător de ioni lichid bazic se întrebuinţează, de exemplu, o amină superioară, insolubilă în apă, avînd formula generală $RR'NH_2Cl$ sau $RR'NH_2NO_2$, unde R şi R' sînt radicali de hidrocarburi ramificate, dizolvaţi în proporţie de 1 : 20 într-o hidrocarbură. După efectuarea extracţiei continue în contracurent, faza organică se separă prin centrifugare sau prin gravitaţie de faza apoasă şi intră imediat în contact, în

contracurent, cu soluţia apoasă de regenerare. Aceasta conţine anioni pentru care schimbătorul de ioni lichid are o selectivitate deosebită, ca de exemplu ionii de clor sau de nitril. Concomitent, ionii extraşi de schimbătorul de ioni sînt cedaţi soluţiei de regenerare, care conţine, într-un volum relativ redus, produsul dorit. Acesta se regenerează din soluţie după metodele chimice obişnuite. Pentru obţinerea aminei din nou sub formă liberă, aceasta se prelucrează cu o soluţie de hidroxid de sodiu, de amoniac sau cu o altă bază tare.

Schimbătorii de ioni lichizi arată de multe ori o selectivitate pronunţată faţă de multe combinaţii complexe metalice, în special ale uraniului, toriului şi fierului, din care motiv ei sînt folosiţi mai ales la extracţia uraniului din soluţiile acide diluate.

Schimbătorii de ioni lichizi au avantajul că pot fi utilizaţi în concentraţii mai mari şi mult mai fin divizaţi decît cei solizi, prin care viteza de schimb este mult mai mare.

Un dezavantaj îl constituie faptul că ei formează de multe ori cu faza apoasă emulsii stabile, greu de separat.

Atît avantajele cît şi dezavantajele de mai sus pot fi explicate prin aceea că diametrul unei picături de schimbător de ioni lichid este de aproximativ 0,1 mm, pe cînd schimbătorii de ioni solizi au o granulaţie de 0,3—0,5 mm.

Din cauza diviziunii fine, timpul de contact poate fi redus la sub o secundă, dar separarea fazelor durează cîteva minute. Pierderile de schimbător de ioni lichid se cifrează la 120—140 p.p.m. pe şarjă, din care 100 p.p.m. la operaţia de extracţie, iar restul la regenerare.

07—7—009

Reactor atomic de tip nou

Se proiectează un nou tip de reactor atomic, experimental, care va servi la generarea curentului electric, cu o capacitate maximă de 10 000 kW. Reactorul va funcţiona la 660°C. El este alcătuit dintr-un miez de grafit cu diametrul de 1,35 m şi cu înălţimea de 1,65 m, aşezat pe stîlpi de grafit ce conţin 600 canale în care circulă o topitură formată din fluorură de litiu, beriliu, uraniu, zirconiu şi toriu. Căldura degajată este transmisă printr-un schimbător de căldură în care circulă, ca mediu de răcire, o topitură formată din fluorură de litiu şi fluorură de beriliu.

Baza reactorului este confecţionată dintr-un aliaj nichel-crom-molibden, iar mantaua din oţel inoxidabil şi termorezistent, INOR-8.

07—7—010

Separare prin solidificare

Într-un sistem alcătuit din mai multe componente, compoziţia fazei solide diferă de obicei de compoziţia fazei lichide. Prin repetarea topirii şi solidificării la diferite temperaturi şi prin eliminarea uneia dintre faze la fiecare operaţie se poate obţine concentrarea unei componente. Proprietăţile termodinamice ale sistemului determină numărul minim de cicluri de operaţii necesare obţinerii purităţii dorite. Astfel, dintr-un amestec de benzen şi *i*-octan în proporţie de 95,46 : 4,54, se poate obţine un benzen de 99,86% în trei cicluri. Energia utilizată la încălzire este de obicei mult mai mică decît cea necesară separării prin distilare. Un mare avantaj constă în faptul că amestecurile azeotrope, care cauzează atîtea dificultăţi la distilare, constituie rar amestecuri eutectice, şi, chiar în cazurile cînd ele există, compoziţia azeotropică nu este identică cu compoziţia amestecului eutectic.

Metoda de separare prin solidificare se efectuează în mod normal în intervalul de temperatură — 50 şi +50°C, cu toate că din punct de vedere teoretic orice temperatură peste 0°K este aplicabilă.

07—7—011

Folosirea microorganismelor la extracţia minereurilor

La recuperarea cuprului din deşeurile de minereuri se întrebuinţează microorganismele *Ferrobacilus ferro-oxidans*, care în culturi speciale au fost acomodate la concentraţii de pînă la 1,2% cupru şi 1,7% zinc, precum şi la cantităţi mici de alte metale.

În soluţii ce conţin cantităţi mici de cupru pe lîngă cantităţi mari de fier, aceste microorganisme oxidează fierul bivalent la fier trivalent, care la rîndul lui oxidează cuprul monovalent la cupru bivalent. Acesta din urmă se îmbogăţeşte în soluţie şi se obţine în mod obişnuit. *Ferrobacilul* este autotrof şi are nevoie numai de oxigen şi bioxid de carbon. El rezistă la soluţii diluate de acid sulfuric.

07—7—012

Progresele recente realizate în domeniul industriei de biosinteză deschid noi perspective acestei ramuri industriale pentru realizarea unor produse care pe cale chimică nu se pot obţine sau, în cel mai bun caz, a căror obţinere nu este rentabilă (antibiotice, hormoni, steroizi, aminoacizi, vitamine etc.). De asemenea, progrese substanţiale s-au obţinut şi în unele fabricaţii cunoscute, pentru produse cu structură moleculară simplă, pentru care procesele de sinteză chimică constituie un concurent serios. Astfel, în fabricarea acidului acetic prin oxidarea biochimică a etanolului s-au obţinut randamente de peste 90%, iar în fabricarea acidului citric din glucoză sau amidon, randamente de peste 95%, cu ajutorul microorganismului *Trichoderma viride*. La obţinerea acidului fumaric, folosind o tulpină de *Rhizopus arrhizus*, s-au obţinut randamente de peste 65% folosind ca mediu de fermentaţie o soluţie de glucoză de 10—13%, durata fermentaţiei fiind de trei zile. Acidul gluconic se obţine cu randamente de peste 87% folosind ca mediu de cultură o soluţie de glucoză de 10%, iar ca microorganism o specie de *Candida* izolată din fructe.

Cercetări extinse au fost efectuate pentru obţinerea acidului itaconic cu ajutorul microorganismului *A. terreus*, obţinîndu-se randamente de peste 60% asupra zahărului invertit, folosit ca materie primă. Aceste randamente pot fi mărite la 77%, prin refolosirea miceliilor. În fabricaţia acidului lactic s-a obţinut, cu ajutorul unei tulpini de *Clostridium acetobutylicum*, un grad de conversie al glucozei de 97%. În fabricaţia acidului α-cetoglutaric se obţin, cu ajutorul unei bacterii *coli* aerogene, randamente de peste 55%, folosind ca mediu de fermentaţie glucoza.

Progrese interesante sînt de semnalat în domeniul aminoacizilor. În acest sens, trebuie menţionată izolarea unei bacterii care produce simultan acid glutamic şi alanină sau numai alanină. Acidul glutamic se poate obţine cu ajutorul unei tulpini de *Brevibacterium divaricatum*, cu randament de 45% faţă de glucoza folosită ca mediu în fermentatoare de 50 m³. S-au izolat tulpini noi producătoare de lisină, acid diaminopimelic, triptofan etc.

În domeniul antibioticelor, rezultatele cercetărilor nu sînt mai puţin lipsite de importanţă. Randamentele obţinute la penicilină sînt de peste 7 000 unităţi/ml, iar la clortetraciclină, de 5 g/l. La obţinerea clortetraciclinei cu ajutorul unei tulpini de *Streptomyces aureofaciens*, trebuie menţionată suplimentarea mediului cu 10—20 p.p.m. de acid nicotinic sau de 8—10 p.p.m. de acid 3-indolilbutiric. De asemenea, prin adaosul de 10—15 mg/l de antibiotic înainte de fermentaţie, în mediul de cultură, este suficientă doar pasteurizarea acestuia, în loc de sterilizare. După unele date, creşterea producţiei de antibiotice s-a obţinut prin adăugarea, în mediul de cultură, a unor mici cantităţi de fluoruri. Dihidrostreptomicina s-a obţinut direct prin fermentaţie, renunţîndu-se astfel la hidrogenarea catalitică a streptomicinei. La obţinerea griseofulvinei cu ajutorul unei tulpini de *Penicillium patulum*, mediul iniţial de fermentaţie trebuie să aibă un conţinut redus de hidraţi de carbon pentru obţinerea unor randamente bune. Hidraţii de carbon se adaugă după 20 de ore de la începerea fermentaţiei. În fabricarea oxitetraciclinei cu ajutorul unei tulpini de *Actinomyces rimosus*, se obţin randamente bune dacă fermentaţia decurge în două faze, şi anume: în prima fază — timpul creşterii microorganismului — mediul de cultură trebuie să conţină azot, hidraţi de carbon şi fosfor, în timp ce în a doua fază — de formare a antibioticului — fosforul anorganic trebuie eliminat. La obţinerea oxitetraciclinei cu ajutorul unei tulpini de *Streptomyces rimosus*, s-au obţinut rezultate bune prin adaosul de 20—70 p.p.m. de acid nicotinic în mediul de cultură.

Acidul 6-amino-penicilanic, substanţă-cheie în obţinerea penicilinelor semisintetice care — datorită activităţii lor superioare — tind să înlocuiască în terapeutică penicilinele naturale, se obţine direct prin fermentaţie cu ajutorul unei tulpini de *Penicillium chrysogenum*.

Pentru obţinerea spiramicinei I, folosind o tulpină de *Streptomyces ambofaciens*, se utilizează un mediu de cultură conţinînd săruri de amoniu; dacă, în locul acestora, se introduc în mediu propionaţi sau acetaţi, folosind acelaşi microorganism, se obţine spiramicina II.

La obţinerea streptomicinei cu ajutorul tulpinei de *Streptomyces griseus*, s-au îmbunătăţit randamentele printr-un adaos de 20—70 p.p.m. de acid nicotinic în mediul de cultură. De asemenea, s-au făcut încercări de precipitare a antibioticului, folosind în mediul de cultură roşul de Congo. S-a renunţat la sterilizarea mediului de cultură prin introducerea unei cantităţi de antibiotic în mediul nesteril proaspăt preparat. Tetraciclina se poate obţine cu ajutorul tulpinii de *Streptomyces aureofaciens*, producător de clortetraciclină, adăugînd în mediul de fermentaţie 10—100 p.p.m. de 2-mercapto-4,5-dimetiltiazol. De asemenea, se poate obţine tetraciclină — în locul clortetraciclinei — folosind un mediu de cultură cu un conţinut foarte redus de ioni de clor. Împiedicarea formării clortetraciclinei în cazul folosirii anumitor specii de *Streptomyces* se realizează şi prin introducerea, în mediul de cultură, de mici cantităţi de dimetilformamidă sau de derivaţi ai piridazinei.

În domeniul vitaminelor, un interes deosebit îl prezintă posibilităţile de utilizare a microorganismelor conţinînd caroten intracelular ca sursă de provitamină A pentru hrana animalelor. În acest sens, s-a putut izola caroten dintr-un miceliu de *Penicillium* crescut într-un mediu deosebit. Vitamina B_2 s-a obţinut împreună cu clortetraciclina folosind o tulpină de *Streptomyces aureofaciens*. Vitamina B_{12} s-a obţinut într-o concentraţie de 15 γ/ml folosind diferite microorganisme.

În domeniul hormonilor steroizi cu ajutorul microorganismelor se realizează o serie de operaţii foarte greu de efectuat pe cale chimică. Astfel, cu ajutorul unei tulpini de *Rhizopus nigricans*, hidroxilarea progesteronei în poziţie 11α decurge cu un randament de 70%, iar cu ajutorul unei tulpini de *Aspergilla ochraceus* aceeaşi operaţie decurge cu un randament de 90%.

Hidroxilarea 9α-fluorhidrocortizonului în poziţie 16α decurge cu un randament de 84% cu ajutorul microorganismului *Streptomyces reseochromogenes*, iar hidroxilarea în poziţia 11α şi 11β a substanţei *S* a lui Reichstein se realizează cu ajutorul unei tulpini de *Corticium sasakii* sau de *Absidia orchidis*, obţinînd hidrocortizon şi epihidrocortizon.

Un nou domeniu în care industria de biosinteză a început să se dezvolte este acela al obţinerii de enzime în stare pură. În acest sens sînt de semnalat, printre altele, enzimele amilolitice, care au început să fie utilizate în industria textilă, şi enzimele proteolitice folosite în industria pielăriei.

Dintre polimeri, dextranul, folosit ca înlocuitor de sînge, este produs numai prin biosinteză. Pentru obţinerea lui cu un randament de 43% faţă de glucoză, se foloseşte o tulpină de *Streptococcus*. De asemenea, la obţinerea dextranului se foloseşte şi o tulpină de *Leuconostoc mesenteroides*.

Fosfomana, un polimer produs de anumite drojdii, se obţine cu un randament de 50—55% faţă de glucoză folosind o tulpină de *Hansenula holstii*. Giberelina se obţine cu un randament de 80—90 mg/l într-un mediu conţinînd glucoză, fosfat de amoniu, zaharoză şi asparagină. Sporii de *Bacillus thuringiensis* au început să fie produşi industrial în fermentatoare de 50 m³, pentru a fi folosiţi ca insecticide naturale.

informaţii economice

R. P. UNGARĂ

Dezvoltarea industriei chimice a înregistrat succese deosebite în ultimii ani. Ritmul de creştere al producţiei chimice a întrecut pe acela al industriei luate în ansamblu, astfel:

Anul	*Industria în ansamblu*	*Industria chimică*
1949	100	100
1955	228	317
1958	266	447
1960	325	598

Pentru perioada anilor 1961—1965 se vor investi în industria chimică aproximativ 3 miliarde de forinţi. Ramurile principale care vor beneficia de majoritatea fondurilor de investiţii sînt: industria de îngrăşăminte chimice, materiale plastice, fibre sintetice şi medicamente. În cele ce urmează se prezintă obiectivele de bază ale industriei chimice pentru anul 1965 (în t):

Produsul, t	1958	1965
Îngrăşăminte cu azot (marfă)	195 359	720 000
Îngrăşăminte cu fosfor (marfă)	209 100	650 000
Acid sulfuric 100%	130 440	400 000
Clorură de polivinil	—	12 000
Sodă caustică	10 000	35 500
Acid clorhidric	18 793	32 500

Cu ajutorul ţiţeiului livrat de Uniunea Sovietică şi prin sporirea producţiei proprii de ţiţei pînă la 2 milioane t în anul 1965, în R. P. Ungară va exista o puternică bază de materii prime pentru dezvoltarea petrochimiei. Drept materie primă petrochimică se va folosi şi gazul metan, îndeosebi pentru fabricaţia îngrăşămintelor cu azot.

★

O dată cu dezvoltarea întregii economii naţionale creşte şi producţia de minereuri. În prezent se produc următoarele tipuri de bentonită: bentonită brută pentru rafinarea uleiurilor minerale şi bentonită tratată şi măcinată fin pentru turnătorii şi noroaiele de foraj. Aceste produse sînt exportate într-o serie de ţări socialiste (R. D. Germană, R. P. Polonă, R. S. Cehoslovacă), precum şi în ţări capitaliste (Austria, Elveţia, Ţările Scandinave).

Kieselgurul constituie un alt produs de export. Cantităţile exportate în Belgia, Olanda şi Suedia ating aproximativ 2 500 t.

În ceea ce priveşte perlita — folosită drept izolant termic şi fonic — s-a înregistrat, de asemenea, o sporire a producţiei şi exportului, produsul fiind livrat în Anglia, Franţa şi R. F. Germană.

★

Pentru eliminarea importurilor de produse necesare industriei de mobilă din R. P. Ungară se prevede fabricarea în ţară a lacurilor pe bază de poliesteri. În acest scop se va pune în funcţiune la Budapesta o instalaţie pentru obţinerea de lacuri pe bază de poliesteri, avînd o capacitate de 300 t/an. Cantitatea de lacuri produse în această instalaţie acoperă necesarul intern.

R. P. BULGARIA

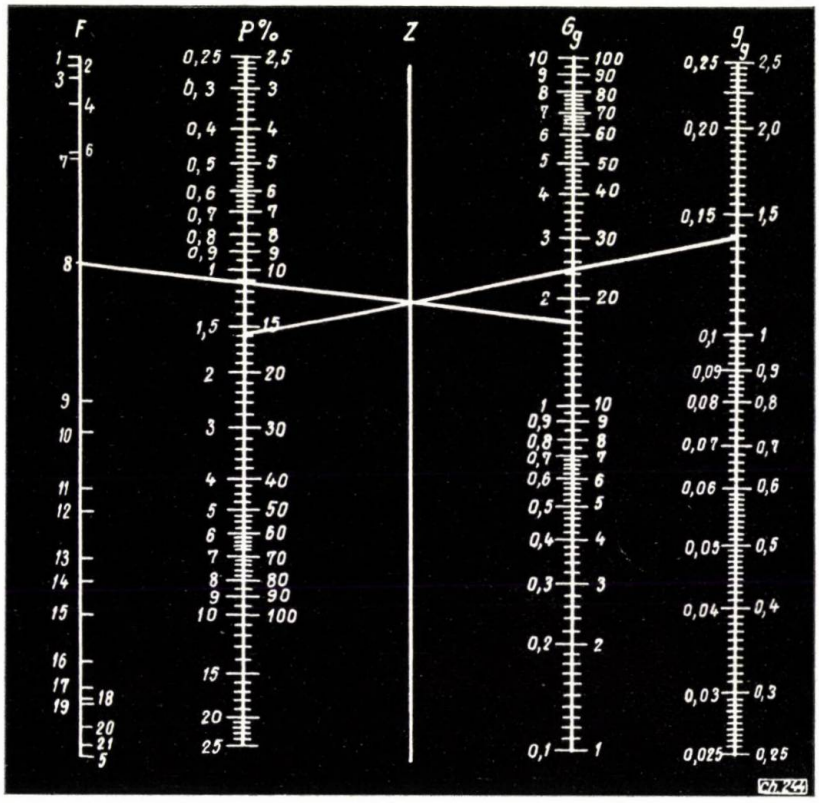
Producţia industrială din R. P. Bulgaria a marcat în anul 1960 o creştere de 13,4% faţă de anul 1959. De asemenea, în industria chimică s-au realizat creşteri importante ale producţiei la următoarele sortimente: acid sulfuric (cu peste 48%), îngrăşăminte cu azot (cu 34%) şi îngrăşăminte cu fosfor (cu 35%).

Realizările în industria chimică pe anii 1959 şi 1960 sînt următoarele:

Produse	U/M	1959	1960
Acid sulfuric	mii t	91	135
Sodă caustică	mii t	17	18
Sodă calcinată	mii t	119	135
Îngrăşăminte cu azot	mii t	185	248
Îngrăşăminte cu fosfor	mii t	153	207
Plumb	mii t	33	40
Zinc	mii t	9	17
Cupru electrolitic	mii t	10	14
Celuloză	mii t	19	21

Nomogramă pentru calculul analizei gravimetrice a Hg şi Ag (din grupa I)

O. Frehden şi D. Berşadschi



Formula de calcul: $P\% = \frac{g.F}{G} \cdot 100$,

în care:

P % este conţinutul în componenta căutată;
g — greutatea precipitatului, g;
F — factorul stoechiometric de transformare *;
G — greutatea probei de analizat, g.

* Poziţia lui F pe scală, funcţie de produsul căutat şi forma finală de cîntărire a precipitatului, este arătată prin datele:

Hg căutat/cîntărit	nr.	$F_{aproximativ}$	căutat/găsit	nr.	$F_{aproximativ}$
HgO/Hg	1	1,08	$Hg/HgPy_2Cr_2O_7$	10	0,35
HgS/Hg	2	1,16	$Hg/Hg(C_7H_6O_2N)_2$	11	0,42
$HgCl_2/HgS$	3	1,17	(acid antranilic)		
HgS/Hg_2Cl_2	5	0,93	$Hg/Hg_2(JO_3)_2$	13	0,53
$HgCl_2/Hg$	6	1,35	Hg/Hg_2Cl_2	18	0,85
$Hg/Hg(C_{12}H_{16}ONS)_2$ (tionalidă)	9	0,32	Hg/HgS	19	0,86
			Hg_2O/HgS	20	0,89
			HgO/HgS; Hg/HgO	21	0,92
Ag $AgNO_3/AgCl$	4	1,18	$Ag/AgNO_3$	15	0,63
$AgNO_3/Ag_2S$	7	1,37	Ag/AgCl	16	0,75
Ag/AgJ	12	0,46	Ag/AgCN	17	0,80
Ag/AgBr	14	0,57	Ag/Ag_2S	20	0,87

Exemplu de folosire:

S-au cîntărit $G = 17{,}95$ g soluţie HgJ_2, care s-a dozat ca HgS, găsindu-se $g = 1{,}398$ g. Se uneşte punctul 8 cu G şi intersecţia pe axa Z a prelungirii dreptei se uneşte cu g, găsindu-se $P\% = 15{,}3$ HgJ_2.

Observaţii:

1. Dacă la analiză se foloseşte o cotă—parte, se va ţine seamă de acest fapt în calcul.
2. Toate scările fiind duble, pentru a se evita erorile posibile, se recomandă evaluarea separată a ordinului de mărime a lui $P\%$ cu ajutorul lui $F_{aproximativ}$.

Gradaţia la stînga scalei F indică $F > 1$.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de M.I.P.C. Administraţia: Bd. N. Bălcescu nr. 16, telefon 13.52.23. Abonamentele se primesc la sediul redacţiei şi al administraţiei. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, Bd. N. Bălcescu nr. 16 — Raionul 30 Decembrie, cont 0136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Taxele postale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/ 962.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti, R.P.R.

MŰSZAKI KÖNYVTÁRCSERE 1883

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru cauciuc şi
materiale plastice

VN 3 DUROSIL CALSIL
AS 7 TEG AKTIVATOR R

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

A APĂRUT

VOLUMUL IX

DIN

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

ELABORARE NOUĂ

VOLUMUL CONȚINE TERMENII DIRECTORI CARE ÎNCEP CU LITERA H — Ky

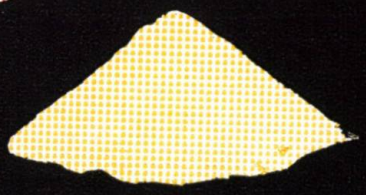
COSTUL UNUI VOLUM 100 LEI

VĂ PUTEȚI PROCURA ACEST VOLUM, CA ȘI CELE ANTERIOARE, DE LA LIBRĂRII ȘI PRIN DIFUZORII DE CĂRȚI DIN ÎNTREPRINDERI.

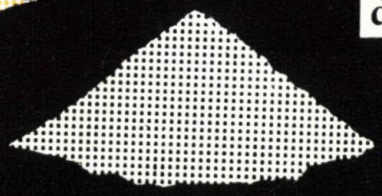
fabrica TRANSILVANIA

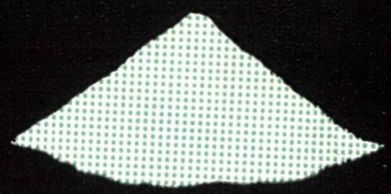
ORADEA
Calea Clujului nr. 159

PRODUCE



Pigmenţi de înaltă calitate





Galben de crom

Verde de crom

Albastru de fier

Superminiu

Oxid negru de fier

Sulfat bazic de plumb

Tetraoxicromat de zinc

Galben de zinc

L·E X·50

Pielea de porc
este din nou la modă

Produsele
FETTCHEMIE
asigură caracteristici
de performanță

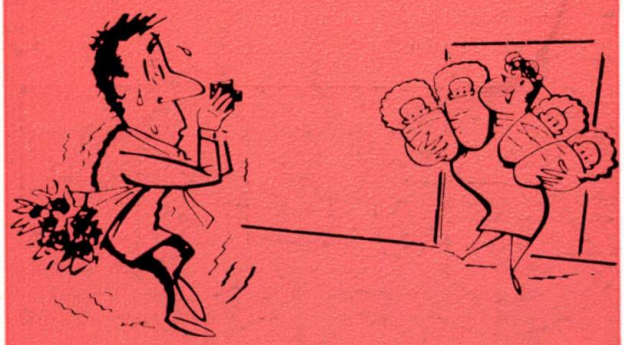
VEB FETTCHEMIE

KARL MARX-STADT
REPUBLICA DEMOCRATĂ
GERMANĂ

Adresa reprezentanței:
CHIMIMPORT
Str. Doamnei 12
București — R. P. Romînă

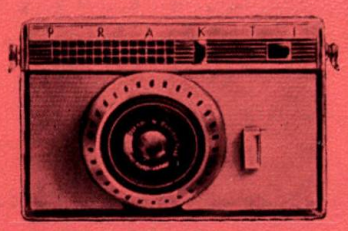
In ciuda
unei astfel de
surprize...

Obținerea unei fotografii corect expuse și de mare claritate este posibilă numai cu ajutorul aparatului fotografic PRAKTI, cu expunere complet automatizată, de 24 × 36 mm:



- Funcționarea cu comandă universală după program, combinată cu dispozitivul automat de expunere, asigură stabilirea exactă a timpului de expunere, a diafragmei și a distanței.
- Un registru de subiecte cu șase grupaje permite realizarea întregului domeniu uzual de fotografiere.
- Transportul filmului și armarea obturatorului sînt complet automatizate.
- Utilizează obiectivul de mare eficacitate Meyer Domiton.
- Vizorul-lunetă, cu o imagine mare, luminoasă și strălucitoare, dă un contur precis al subiectului.
- Aparatul PRAKTI este prevăzut și cu dispozitiv de rebobinare, contor automat de clișee, sincronizare pentru lampa electronică « Blitz », declanșator flexibil.
- Carcasa modernă, colorată, subliniază aspectul original al acestui aparat.

PRAKTI



VEB KAMERA — UND KINOWERKE DRESDEN

Produse chimice

Pigmenți anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă

Oxid de zinc calitatea I

Bioxid de staniu

Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricțiune—compoziție Y. Pb 98%—Bahnmetall, aliaj antifricțiune utilizat la cuzineții de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă și persoane) și pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziție Y. Sn 10%—Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, la biele și osii pentru locomotive cu turație mare.

— Compoziție Y. Sn 83%, se utilizează ca aliaj antifricțiune la cuzineți, turbine cu abur, turbocompresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electromotoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru mașinile de cules monotip.

Linotip — aliaje pentru mașinile de cules linotip.

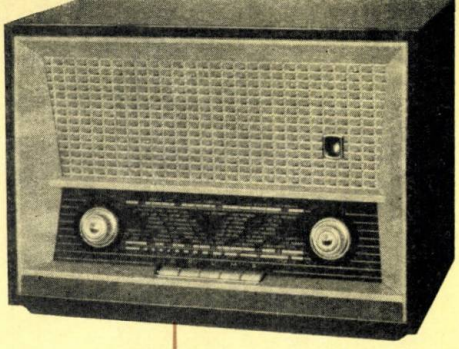
Stereotip — aliaje pentru plăci de stereotipie.

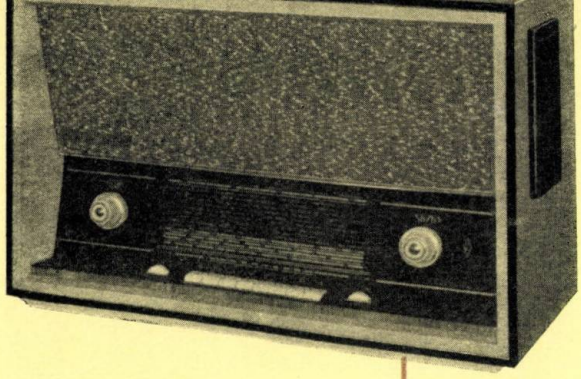
3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizată pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

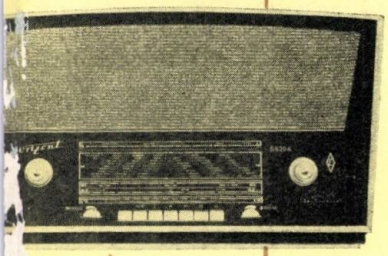
4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru mașini-unelte, organe de mașini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără și tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductoare electrice, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate și radiofonie.

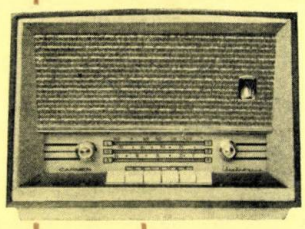
6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de mașini pentru armături, carburatoare și ca aliaje de înlocuire.

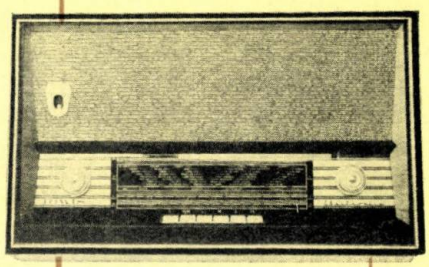


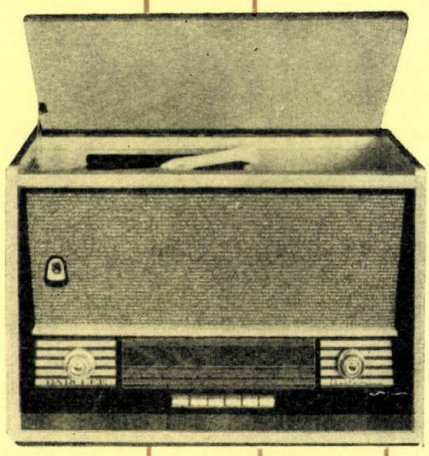




Electronica







SELECT

3 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 3 clape; 3 game de undă; indicator optic de acord; 1 difuzor circular de 2,5 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 520 × 350 × 260 mm; greutate: 9 kg.

MODERN

6 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 8 clape; 6 game de unde; indicator optic de acord; 4 difuzoare eliptice de 1 VA; 2 reglaje de ton şi registru cu 3 poziţii; antenă de ferită; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 725×440×295 mm; greutate: 22 kg.

CARMEN 2

3 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 4 clape; 3 game de unde; indicator optic de acord; 1 difuzor eliptic de 1 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 350 × 240 × 175 mm; greutate: 4,5 kg.

ZONT

2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de
sistem claviatură cu 7 clape; 5 game de unde;
reglaje de ton, permiţînd reglarea tonurilor joase
a celor înalte; indicator optic de acord; 2 difuzoare
circulare de 2,5 VA; tensiuni de alimentare: 110 V,
20 V şi 220 V; dimensiuni: 690 × 420 × 310 mm;
greutate: 18 kg.

TOMIS

5 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde
sistem claviatură cu 6 clape ; 4 game de unde; indicator
optic de acord; 2 difuzoare circulare de 2,5 VA; ten-
siuni de alimentare: 110 V, 120 V, 220 V; dimensiuni:
630 × 370 × 290 mm; greutate: 15 kg.

DARCLÉE

5 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 6 clape; 4 game de unde; indicator optic de acord; 2 difuzoare circulare de 2,5 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; picup Supraphon cu 4 viteze şi doză de cristal piezoelectric; dimensiuni: 645 × 450 × 350 mm; greutate: 20 kg.

ÎNTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT PENTRU PIESE ŞI APARATE DE RADIO, TELEVIZOARE ŞI ELECTRONICĂ INDUSTRIALĂ
Bucureşti, str. Baicului nr. 82, raionul 1 Mai ◇ Telefon: 12 19 40 — 12 19 46 — 12 19 49

uzinele chimice

SĂRURI BORICE ● SĂRURI MERCURICE
SĂRURI GALVANICE

SĂRURI DE TRATAMENTE TERMICE
SĂRURI DE BARIU

INSECTICIDE PRAFURI
INSECTICIDE LICHIDE

IERBICIDE FUNGICIDE
RATICIDE

ÎNGRĂȘĂMINTE MIXTE

9 MAI

ARGON

Pentru corpuri de iluminat
Puritate 98%
Pentru sudură în atmosferă inertă
Puritate 99,2%

IERBICID
2—4 D

— Ierbicid selectiv pent
păioase, porumb și un
legume
— Stimulator în cultu
tomatelor

BUCUREȘTI
BD. ION ȘULEA Nr. 246 BIS
TELEFON: 21.20.80

R
E 1446

8

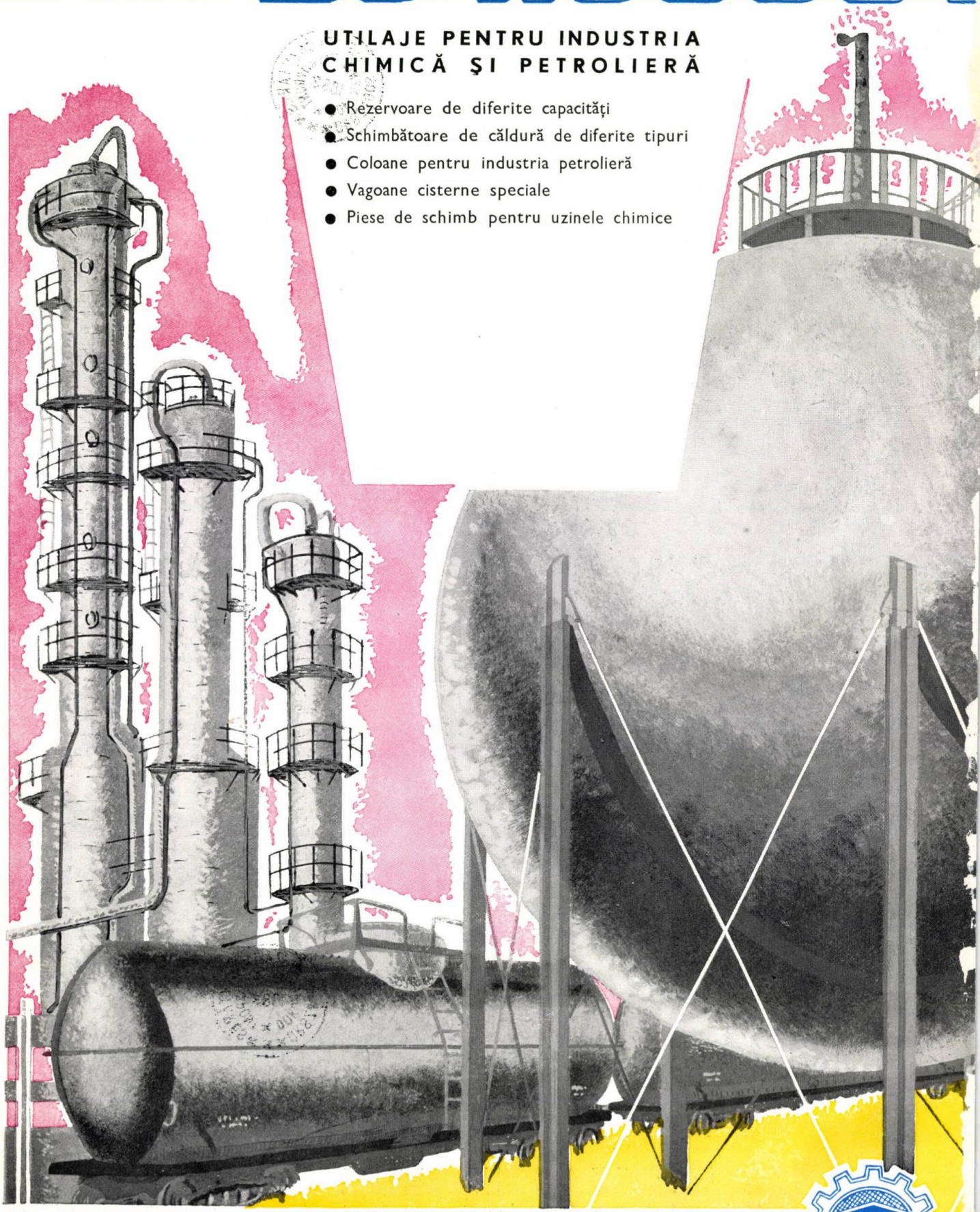
REVISTA DE CHIMIE

București, august 1962, vol. 13, p. 449—512

uzinele 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 • BUCUREŞTI • TEL. 21.60.30

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

C. GH. MACAROVICI 449–451 Schimbarea bazei de referinţă pentru determinarea maselor atomice ale elementelor chimice

I. ATANASIU, L. BLUM-LAZĂR şi M. CONSTANTINESCU 452–457 Coroziunea fierului şi a aliajelor sale în medii oxidante alcaline. Nota II. Protecţia prin inhibitori de coroziune în soluţii de NaOCl

P. POTOP şi D. MARCUS 458–464 Obţinerea sulfatului de sodiu din soluţii reziduale

T. BOIANGIU şi N. GOLDENBERG 465–470 Compounduri rigide din policlorură de vinil cu cauciuc butadien acrilo-nitrilic

S. HORUN 471–473 Procedeu de fabricare a spumelor fenolice

M. LÖBEL 474–482 Aspecte tehnico-economice în industria de medicamente

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

F. FLOREA şi L. COCIUMIAN 483–485 Unele măsurători viscozimetrice la soluţii diluate de polimeri

LABORATOR

FR. JOHAN, H. ROŞCA şi O. RĂDULESCU 486–489 Metodă cromatografică de control al purităţii *p,p'*-difenilolpropanului (dian)

R. V. BUCUR 489–491 Determinarea electrochimică a oxigenului cu pila $Cd(CrCl_2)C$

O. FREHDEN şi G. LĂZĂRESCU 491–493 Determinarea conţinutului de parafine normale în petrolul lampant folosit ca materie primă la fabricarea mersolaţilor

SCURTE COMUNICĂRI

A. CHIRA 494 Dozarea fotocolorimetrică a cantităţilor mici de cupru din zinc şi cadmiu metalic cu dietilditiocarbamat de sodiu

CRONICĂ

495–496

PROTECŢIA MUNCII

497–498

DOCUMENTARE

499–503

INFORMAŢII ECONOMICE

504

RECENZII

505–512

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C.D.Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I.V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect al Combinatului de cauciuc sintetic şi produse petrochimice Oneşti.

U.S.G.

UZINELE SODICE GOVORA

Produc:

Sodă calcinată de calitate superioară.

Caracteristici:

Na_2CO_3 — 99%
NaCl — 0,70%
Fe_2O_3 — 0,46 g/t

Sodă caustică de calitatea I.

Caracteristici:

NaOH — 96,2%
Na_2CO_3 — 1,94%
NaCl — 1,12%

Producția de sodă calcinată și sodă caustică trebuie să satisfacă cerințele industriei metalurgice, industriei sticlei, industriei de prelucrare a petrolului și industriei ușoare.

Carbonat de calciu, folosit ca amendament în agricultură pentru schimbarea pH-ului terenurilor podzolice.

Caracteristici:

$CaCO_3$ — 60%

СОДЕРЖАНИЕ

К. Г. Макарович, Изменение опорной основы для определения атомных масс химических элементов 449

И. Атанасиу, Л. Блюм-Лазэр и М. Константинеску, Коррозия железа и его сплавов в щелочных окислительных средах. Заметка II. Защита антикоррозивными ингибиторами в растворах NaOCl 452

П. Потоп и Д. Маркус, Получение сульфата натрия из остаточных растворов 458

Т. Боянджиу и Н. Гольденберг, Жесткие компаунды из поливинилхлорида с бутадиен-акрилонитриловым каучуком 465

С. Хорун, Способ производства феноловой пены 471

М. Лобел, Технико-экономические аспекты в промышленности медикаментов 474

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Ф. Флоря и Л. Кочумян, Некоторые вискозиметрические измерения разбавленных полимерных растворов 483

ЛАБОРАТОРИЯ

Ф. Иоган, Х. Рошка и О. Рэдулеску, Хроматографический метод контроля степени чистоты *n, n*-дифенилолпропана 486

Р. В. Букур, Электрохимическое определение кислорода с помощью элемента из $Cd(CrCl_3)C$ 489

О. Фреден и Г. Лэзэреску, Определение содержания нормальных парафинов в керосине, используемом в качестве сырья на производстве мерсолатов 491

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Кира, Фотоколориметрическое определение небольших количеств меди в цинке и кадмии диэтилдитиокарбаматом натрия 494

ХРОНИКА 495

ОХРАНА ТРУДА 497

ДОКУМЕНТАЦИЯ 499

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 504

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 505

И. Атанасиу, Л. Блюм-Лазэр и М. Константинеску: **Коррозия железа и его сплавов в щелочных окислительных средах. Заметка II. Защита антикоррозивными ингибиторами в растворах NaOCl.**

Рассматривается защитное действие ряда неорганических ингибиторов на коррозию обычных сталей Ст. 38 и Ст. 00, а также легированных сталей RA_1, SNT_1, SUM и SNL_3 в среде гипохлорита натрия, причем наблюдается изменение скорости коррозии потерей веса и изменением во времени электродного потенциала.

Среди исследованных ингибиторов наилучшими оказались детергенты и главным образом сульфатированные жирные спирты, алкил-арил-сульфонат натрия и смесь, состоящая из сульфатированных жирных спиртов и алкил-арил-сульфонатов.

Rev. Chim. 13, 8, p. 452
Д.К. 546.72:661.833.322:620.193.4

С. Хорун: **Способ производства феноловой пены.**

Описывается способ получения феноловой пены химическим путем, основанный на реакции между фенолформалдегидной смолой с пено-газовым агентом и катализирующей смесью. Одновременно с вспениванием смолы происходит и поликонденсация, т.е. отверждение клеток феноловой пены.

Основные технические свойства феноловой пены обосновывают оказываемое ей предпочтение среди прочих классических изоляционных материалов в строительстве, холодильной технике, для упаковки хрупких изделий, в качестве плавучего материала и пр. Преимущества способа состоят в том, что приготовление и отливка пены может производиться непосредственно на строительной площадке в полости различной геометрической формы, причем для обслуживания необходимо незначительное число рабочих.

Rev. Chim. 13, 8, p. 471
Д.К. 678.632

П. Потоп и Д. Маркус: **Получение сульфата натрия из остаточных растворов.**

Дается обзор источников отходов химической промышленности, содержащих сульфат и сульфит натрия, а также обсуждаются возможности рекуперации в целях частичного обеспечения потребностей в сульфате натрия.

Показаны условия обработки остаточных растворов, получаемых при производстве β-фенола, жирных синтетических кислот из окисленного парафина и этилмеркаптана. Технико-экономический анализ подтверждает явные преимущества использования остаточных растворов указанными путями и области применения получаемых продуктов.

Rev. Chim. 13. 8, p. 458
Д.К. 661.833.532

Р. В. Букур: **Электрохимическое определение кислорода с помощью элемента из $Cd(CrCl_2)C$.**

Приводится описание электрохимической аналитической ячейки для определения следов кислорода, основывающейся на элементе из $Cd(CrCl_2)C$. Раствор $CrCl_2$ приготовляется непосредственно в аналитической ячейке, растворяя металлический кадмий в кислом растворе $CrCl_3$. Сигнал, издаваемый ячейкой при анализе следов кислорода, зависит от температуры, расхода газа и промежутка времени между измерениями. Анализ кислорода можно проводить с помощью калибровочной кривой или введением калиброванных образцов. Предельная концентрация, измеряемая описываемым устройством, равна 0,06% кислорода с точностью $\pm 5\%$.

Rev. Chim. 13, 8, p. 489
Д.К. 546.21:545.3

INHALTSVERZEICHNIS

C. Gh. Macarovici, Die Veränderung der Referenzgrundlage zur Bestimmung der Atommasse der chemischen Elemente 449

I. Atanasiu, L. Blum-Lazăr und M. Constantinescu, Die Korrosion des Eisens und seiner Legierungen in oxydierenden alkalischen Medien II. Notiz. Der Korrosionsschutz durch Inhibitoren in NaOCl-Lösungen 452

P. Potop und D. Marcus, Die Herstellung des Natriumsulfats aus Rückstandslösungen..... 458

T. Boiangiu und N. Goldenberg, Steife Compounde aus Polyvinylchlorid und Akrylnitryl- Butadien-Kautschuk 465

S. Horun, Herstellungsprozess der Phenol-Schaumstoffe..... 471

M. Löbel, Technisch-wirtschaftliche Aspekte in der Arzneimittelindustrie..... 474

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

F. Florea und L. Cociumian, Viskosimetrische Messungen bei verdünnten Polymerlösungen..... 483

LABORATORIUM

Fr. Iohan, H. Roşca und O. Rădulescu, Chromatographische Kontrolle der Reinheit des *p,p'*-Diphenylolpropans..... 486

R. V. Bucur, Die elektrochemische Bestimmung des Sauerstoffes mit $Cd(CrCl_2)C$-Kette..... 489

O. Frehden und G. Lăzărescu, Die Bestimmung des Paraffingehaltes im Leuchtöl, das als Rohstoff für die Herstellung von Mersolaten dient..... 491

KURZBERICHTE

A. Chira, Die photokolorimetrische Bestimmung kleiner Kupfermengen im Zink und Kadmium mit Natriumdiäthyldithiocarbamat..... 494

CHRONIK 495

ARBEITSCHUTZ..... 497

DOKUMENTIERUNG 499

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN..... 504

BUCHBESPRECHUNGEN 505

I. Atanasiu, L. Blum-Lazăr und M. Constantinescu: **Die Korrosion des Eisens und seiner Legierungen in oxydierenden alkalischen Medien. II. Notiz. Der Korrosionschutz durch Inhibitoren in** NaOCl-**Lösungen.**

Die Verfasser studieren die Schutzwirkung einiger anorganischer Inhibitoren auf die Korrosion der einfachen Stähle OL-38 und OL-00 und auf die legierten Stähle RA_1, SNT_1, SUM und SNL_3 in Natriumhypochlorit-Medium, wobei die Schwankung der Korrosionsgeschwindigkeit durch den zeitlichen Gewichtsverlust und die zeitliche Veränderung des Elektrodenpotentials, verfolgt wird.

Von den studierten Inhibitoren bewährten sich am besten die Waschmittel und vor allem die Fettalkoholsulfonate, Alkylaryl Natriumsulfonat und Mischungen aus Fettalkoholsulfonaten und Alkylaryl Sulfonaten.

Rev. Chim. **13**, 8, S. 452
D.K. 546.72 : 661.833.322 : 620.193.4

P. Potop und D. Marcus: **Die Herstellung des Natriumsulfats aus Rückstandslösungen.**

Die Verfasser erörten die Quellen der Abfälle mit Natriumsulfat-und Natriumsulfitgehalt in der Chemieindustrie und die Möglichkeiten der Wiedergewinnung zwecks teilweiser Deckung des Bedarfes an Natriumsulfat.

Es werden die Verarbeitungsbedingungen der Rückstandslösungen bei der Herstellung des β-Naphtols, der synthetischen Fettsäuren aus oxydiertem Paraffin und des Äthylmerkaptans beschrieben. Die technisch-wirtschaftliche Analyse weist auf den klaren Vorteil der Verwertung der Rückstandslösungen nach den erwähnten Verfahren und die Verwendungsgebiete der anfallenden Produkte hin.

Rev. Chim. **13** 8, S. 458
D.K. 661.833.532

S. Horun: **Herstellungsprozess der Phenol-Schaumstoffe.**

Es wird ein chemisches Verfahren und zwar die Reaktion des Phenolformaldehyd-Harzes mit einem Schaum-Gasentwickler und einer Katalysatormischung beschrieben. Zugleich mit der Schäumung des Harzes erfolgt eine Polykondensation die zur Härtung der Phenolschaum-Zellen führt.

Die wichtigsten technischen Kennzahlen geben dem Phenolschaumstoff den Vorzug vor anderen klassischen Isolierstoffen in Bauwesen, in der Kältetechnik, beim Verpacken zerbrechlicher Gegenstände, bei Schwimmkörpern usw. Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, dass die Herstellung und das Giessen des Schaumstoffes unmittelbar auf den Baustellen in Hohlräumen verschiedener geometrischer Formen durchgeführt werden kann und wenig Personal benötigt.

Rev. Chim. **13**, 8, S. 471
D.K. 678.632

R. V. Bucur: **Die elektrochemische Bestimmung des Sauerstoffes mit** $Cd(CrCl_2)C$**-Kette.**

Es wird eine Zelle zur elektrochemischen Analyse der Sauerstoffspuren auf Grund von $Cd(CrCl_2)C$-Kette beschrieben.

Die $CrCl_2$-Lösung wird unmittelbar in der Analysenzelle durch Lösen des metallischen Kadmiums in der sauren $CrCl_3$-Lösung hergestellt.

Das von der Zelle erzeugte Signal bei der Bestimmung der Sauerstoffspuren ist von der Temperatur, der Durchflussmenge des Gasstromes und der Zeitspanne zwischen den Messungen abhängig. Die Analyse des Sauerstoffes kann mit Hilfe der Eichungskurve oder durch Einführung von Standardproben vorgenommen werden. Die Mindestkonzentration die nach dem beschriebenen Verfahren gemessen werden kann, beträgt 0,06% mit einer Genauigkeit von ±5%.

Rev. Chim. **13**, 8, S. 489
D.K. 546.21 : 545.3

SOMMAIRE

C. Gh. Macarovici, Le changement de la base de référence pour la détermination des masses atomiques des élements chimiques 449

I. Atanasiu, L. Blum-Lazăr et M. Constantinescu, La corrosion du fer et de ses alliages dans des milieux oxidants alcalins. Note II. La protection par les inhibiteurs de corrosion dans des solutions de NaOCl 452

P. Potop et D. Marcus, L'obtention du sulfate de soude à partir des solutions résiduelles 458

T. Boiangiu et N. Goldenberg, Des compounds rigides en chlorure de polyvinyle avec du caoutchouc butadiène-acrylo-nitrylique 465

S. Horun, Procédé de fabrication des mousses phénoliques 471

M. Löbel, Aspects tehnico-économiques dans l'industrie des médicaments 474

LA RUBRIQUE DU JEUNE INGÉNIEUR

F. Florea et L. Cociumian, Certaines mesures viscosimétriques des solutions diluées de polymères 483

LABORATOIRE

Fr. Johan, H. Roşca et O. Rădulescu, Méthode chromatographique de contrôle de la pureté du *p,p'*-diphenylolpropane 486

R. V. Bucur, La détermination électrochimique de l'oxygène avec la pile $Cd(CrCl_2)C$. 489

O. Frehden et G. Spirescu, La détermination du contenu en paraffines normales du pétrole lampant utilisé comme matière première dans la fabrication des mersolates 491

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. Chira, Le dosage des photocolorimétrique petites quantités de cuivre dans le zinc et le cadmium avec du diéthyldithiocarbamate de soude 494

CHRONIQUE 495

LA PROTECTION DU TRAVAIL 490

DOCUMENTATION 499

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 504

COMPTES-RENDUS 505

I. Atanasiu, L. Blum-Lazăr et M. Constantinescu: **La corrosion du fer et de ses alliages dans des milieux oxidants alcalins. Note II. La protection par des inhibiteurs de corrosion dans des solutions de** NaOCl.

On y étudie l'action protectrice de certains inhibiteurs anorganiques sur la corrosion des aciers simples OL 38 et OL 00, ainsi que sur les aciers alliés RA_1, SNT_1, SUM et SNL_3 dans un milieu de hypochlorite de soude en suivant la variation de la vitesse de corrosion par la perte de poids et la variation du potentiel d'électrode dans le temps.

Parmi les inhibiteurs étudiés, les meilleurs étaient les détergents et spécialement les alcools gras sulfatés, l'alkylarylsulfonate de soude et le mélange d'alcools gras sulfatés et alkylarylsulfonates.

Rev. Chim. **13**, 8, p. 452
C.D. 546.72 : 661.833.322 : 620.193.4

S. Horun: **Procedé de fabrication des mousses phénoliques.**

Le procédé décrit pour obtenir les mousses phénoliques par voie chimique comporte la réaction entre la résine phenol-formaldehydique, un agent générateur de mousse et de gaz et un mélange catalyseur. En même temps que la resine mousse, se produit aussi la polycondensation, donc le renforcement des cellules de mousse phénolique.

Les principales caractéristiques techniques donnent à la mousse phénolique une utilisation préférée à d'autres matériaux classiques d'isolation dans la construction, l'industrie du froid, à l'emballage des objets fragiles, au matériel de flottement etc. Les avantages du procédé consistent dans le fait que la préparation et le coulage de la mousse peuvent être réalisés directement sur le chantier, dans des cavités de differentes formes géométriques et nécesitent un personnel réduit.

Rev. Chim. **13**, 8, p. 471
C.D. 678.632

P. Potop et D. Marcus: **L'obtention du sulfate de soude des solutions résiduelles.**

On discute les sources de déchets dans l'industrie chimique contenant du sulfate et du sulfite de soude, ainsi que les possibilités de récuperation en vue d'assurer partiellement le nécessaire de sulfate de soude.

On montre les conditions de traitement des solutions résiduelles de la fabrication du β-naphtol, des acides gras synthétiques à partir de la paraffine oxydée et de l'éthylmercaptane. Il résulte de l'analyse technico-économique, l'avantage net de l'utilisation des solutions résiduelles par le voies abordées, ainsi que les domaines d'utilisation des produits qui résultent.

Rev. Chim. **13**, 8, p. 458
C.D. 661.833.532

R. V. Bucur: **La détermination électrochimique de l'oxygène avec la pile** $Cd(CrCl_2)C$.

On décrit une cellule pour l'analyse électrochimique des traces d'oxygène, basée sur la pile $Cd(CrCl_2)C$. La solution de $CrCl_2$ est préparée dans la cellule d'analyse même par la dissolution du cadmium metallique dans la solution acide de $CrCl_3$.

Le signal généré par la cellule analysant les traces d'oxygène, depend de la température, du débit du gaz d'entraînement et de l'intervalle de temps entre les mesures. L'analyse de l'oxygène peut être realisé à l'aide de la courbe d'étalonnage, ou par l'introduction d'échantillons étalons.

La concentration-limite que l'on peut mesurer avec le montage décrit est de 0,06% d'oxygène avec une précision de ±5%.

Rev. Chim. **13**, 8, p. 489
C.D. 546.21 : 545.3

CONTENTS

C. Gh. Macarovici, Changing the reference basis for the determination of atomic weights of chemical elements 449

I. Atanasiu, L. Blum-Lazăr and M. Constantinescu, The corrosion of iron and its alloys in alcaline oxidating media. Note II. Protection by corrosion inhibitors in NaOCl solutions 452

P. Potop and D. Marcus, The obtention of sodium sulfate from residual solutions 458

T. Boiangiu and N. Goldenberg, Rigid compounds made of polyvinyl chloride with acrylic-nitrylic butadiene rubber 465

S. Horun, A method of manufacturing phenolic foams 471

M. Löbel, Some technical-economic aspects of the drug industry 474

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

F. Florea and L. Cociumian, Some viscozimetric measurements of diluted polymer solutions 483

LABORATORY .....

Fr. Johan, H. Roşca and O. Rădulescu, A chromatographic method for cheking the purity of *p,p,'* diphenylolpropane 486

R. V. Bucur, The electrotechnical determination of oxygen by means of the $Cd(CrCl_2)C$ cell 489

O. Frehden and G. Lăzărescu, Determining the normal paraffin content in kerosene used as raw material in the manufacture of mersolates 491

BRIEF REPORTS

A. Chira, The photocolorimetric determination of small copper quantities in zinc and cadmium by means of sodium diethyldithiocarbamate 494

CHRONICE 495

LABOUR PROTECTION 497

DOCUMENTATION 499

ECONOMIC NEWS 504

REVIEWS 505

I. Atanasiu, L. Blum-Lazăr and M. Constantinescu: **The corrosion of iron and its alloys in alcaline oxidating media. Note II. Protection by corrosion inhibitors in NaOCl solutions.**

The authors studied the protective action of some inorganic inhibitors on the corrosion of simple steels (OL 38 and OL 00) and alloyed steels (Ra_1, SNT_1, SUM and SNL_3) in a sodium hypochlorite medium. They also followed the variation in corrosion speed by weight loss and variation in electrode potential with time.

Among the inhibitors studied, the detergents, especially the sulphated fatty alcohols, the sodium alkylarylsulfonate and a mixture of sulphated fatty alcohols and alkylarylsulfonates proved to be the best.

Rev. Chim. **13**, 8, p. 452
D. C. 546.72 : 661.833.322 : 620.193.4

S. Horun: **A method of manufacturing phenolic foams.**

The author describes the technique used to obtain phenolic foams by chemical way, consisting of a reaction between phenol-formaldehyde with a foaming and gasifying agent and a catalytic mixture. The foaming of resin is accompanied by polycondensation, i.e. the hardening of phenolic foam cells.

In view of its main technical characteristics the phenolic foam is preferred to other classical insulating materials, in the field of construction, refrigerating techniques, brittle object packaging, floating materials, etc. The advantage of this technique consists in the fact that the preparation and moulding of the foam may be performed at the building site, in cavities of different geometric shapes by a reduced personnel.

Rev. Chim. **13**, 8, p. 471
D.C. 678.632

P. Potop and D. Marcus: **Obtaining the sodium sulfate from residual solutions.**

The sources of waste materials with sodium sulfate and sulfite content in the chemical industry as well as the possibilities of recuperating these wastes in view of providing partially the sodium sulfate requirements are discussed.

The processing conditions of residual solutions resulting from the manufacture of β-naphtol synthetic fatty acids from oxidated paraffin as well as of ethylmercaptane are shown. The technical and economic analysis made reveals the obvious advantage of the utilisation of the residual solutions by the ways shown and the fields of utilization of the products obtained.

Rev. Chim. **13**, 8, p. 458
D.C. 661.833.532

R. V. Bucur: **The electrochemical determination of oxygen by means of the $Cd(CrCl_2)C$ cell.**

The description is given of a cell for the electrochemical analysis of oxygen traces based on the $Cd(CrCl_2)C$ cell. The $CrCl_2$ solution is prepared in the analysis cell itself by disolving the metallic cadmium in the $CrCl_3$ acid solution. The signal generated by the cell on analysing the oxygen traces depends on temperature, flow of distillating gas and the interval between measurements.

The analysis of oxygen can be achieved by means of the standard curve or by introducing standard samples. The limit concentration measurable with the technique described is 0,06% oxygen with an accuracy of $\pm 5\%$.

Dev. Chim. **13**, 8, p. 489
R.C. 546.21 : 545.3

Schimbarea bazei de referinţă pentru determinarea maselor atomice ale elementelor chimice

Const. Gh. Macarovici

În anul 1961, Comisia internaţională pentru greutăţile atomice a hotărît să schimbe baza de referinţă pentru greutăţile (masele) atomice, în loc de 0=16,00000 adoptîndu-se $^{12}C=12,00000$, datorită următoarelor motive. În determinările lor mult mai precise, cu ajutorul spectrografului de masă, fizicienii foloseau ca unitate exact 1/16 din masa izotopului oxigenului ^{16}O cu masă 16,00000, iar chimiştii utilizau ca unitate 1/16 din greutatea atomică 16,00000, fixată în mod arbitrar pentru oxigenul obişnuit. Existau astfel două feluri de greutăţi atomice, şi pentru a trece de la valorile fizice la valorile chimice se folosea un factor de transformare convenţional (1,000275). Pe baza acestor greutăţi atomice rezultau cîte două valori pentru o serie de constante fizico-chimice de bază, fapt care putea provoca confuzii.

Pe de altă parte s-a constatat că oxigenul, care este un amestec de trei izotopi, are o compoziţie variabilă, şi prin aceasta greutatea lui atomică este diferită după originea lui (oxigen atmosferic, cel din apa de izvor, de fluviu, din roci sedimentare sau alte roci etc.).

Această variaţie a amestecului izotopilor de oxigen nu permite să se facă determinări invariabile ale greutăţilor atomice, oricît de perfecţionate şi precise ar fi metodele chimice de lucru.

Era deci necesar să se ajungă la o unificare a greutăţilor atomice, folosibile în egală măsură de fizicieni şi de chimişti. Desigur, cel mai simplu ar fi fost să se adopte scala fizică şi să se facă schimbarea greutăţilor atomice pe baza izotopului $^{16}O=16$. Dar aceasta ar fi adus schimbări prea mari în greutăţile atomice întrebuinţate de chimişti, care ar fi influenţat chiar şi determinările analitice obişnuite, dar mai ales ar fi trebuit să se facă un foarte mare număr de schimbări în datele din literatură, folosite foarte des. De aceea trebuie găsită o bază care să lase aproape neschimbate greutăţile atomice folosite pînă acum de chimişti şi, în acelaşi timp, izotopul ales ca nouă bază să poată fi întrebuinţat de fizicieni ca masă de comparat cu aceeaşi exactitate, prin metodele lor, cum era izotopul ^{16}O. Prin cercetări s-a constatat că izotopul carbonului $^{12}C=12$ îndeplineşte amîndouă condiţiile şi s-a hotărît adoptarea lui ca nouă bază de referinţă pentru greutăţile atomice.

Mai mulţi cercetători care determină greutatea atomică a izotopului de carbon ^{12}C în raport cu izotopul $^{16}O=16$ în scala fizică au găsit că $^{12}C=12,0038150$. În scala nouă, ^{12}C este pus exact=12, divizînd valoarea găsită experimental în scala fizică 12,0038150 : 12=1,0003179. Această valoare, 1,0003179, considerată ca unitate, este factorul cu care trebuie să se dividă greutăţile atomice stabilite în scala fizică $^{16}O=16$ pentru a obţine greutăţile atomice în scala nouă cu bază de referinţă $^{12}C=12$.

Procedînd în mod corespunzător, rezultă că pentru a calcula greutăţile atomice din baza chimică O=16 în baza nouă, $^{12}C=12$, vechile valori trebuie să se dividă cu factorul 1,000043. Abaterea acestui factor de la 1 este aproape fără importanţă, şi practic toate greutăţile atomice determinate chimic se vor micşora prin recalculare cu aproximativ 0,0043%.

La înscrierea noilor valori în tabela greutăţilor atomice schimbate în noua bază de referinţă $^{12}C=12$ s-a ţinut seamă şi de determinările experimentale cele mai recente, executate cu metode mult mai precise, în special cu ajutorul spectrografului de masă, care indică totodată numărul şi raportul tuturor izotopilor ce constituie elementul analizat.

În realitate, multe dintre valorile numerice ale greutăţilor atomice înscrise în tabela din 1959 rămîn neschimbate, deoarece, ţinîndu-se seamă de limitele erorilor experimentale, ele n-au fost date cu prea multe zecimale, astfel încît micşorarea cu 0,0043% nu apare evidentă.

Astfel, în noua tabelă, la 17 elemente se găsesc aceleaşi valori numerice ca mai înainte. Pentru 12 din ele — Ca, Ga, In, Ir, Kr, Cu, Ni, Os, Pd, Se, Ti şi Zr — , pe baza datelor experimentale, nu rezultă ca fiind necesară nici o schimbare, iar prin recalculare noua bază nu afectează greutăţile lor atomice. La celelalte cinci — Ne, Pt, Sm, Xe, Yb — schimbarea pe noua bază ar duce la o micşorare cu o unitate a ultimei zecimale, dar din determinările experimentale noi rezultă o creştere de acelaşi ordin de mărime, încît se compensează.

Pentru alte 16 elemente, valorile cifrice s-au rotunjit în plus sau în minus, ţinînd seamă şi de noile determinări cu spectrograful de masă, astfel încît noile valori corespund cu cele de pînă acum pentru: Al, Cs, Fe, Eu, F, Au, He, C, Mn, Nb, Rh, Ru, Sc, Si, Ta şi H.

La 18 elemente — Sb, Be, B, Cd, Cr, Ge, J, Co, Li, Mg, Mo, Rb, Sr, Te, V, Y, Zn şi Sn —schimbările prin recalcularea pe noua bază de referinţă nu afectează greutăţile atomice anterioare. Totuşi, schimbările neînsemnate în minus care s-au introdus în tabelă se întemeiază pe o nouă considerare a datelor experimentale.

Arsenul fiind un element pur, adică un element ai cărui atomi au toţi aceeaşi masă, greutatea sa atomică determinată cu spectrograful de masă este mai exactă şi mai sigură decît valorile găsite pentru oricare dintre celelalte metode. Greutatea atomică a arsenului, înscrisă în noua tabelă, este puţin mai mare decît valoarea anterioară, 74,9216 în loc de 74,91.

Greutăţile atomice ale elementelor: Ce, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, La, Na, P, Pr, Re, N, Tb, Th, Tm şi W sînt cele rezultate din recalcularea pe noua bază sau se deosebesc de acestea numai prin faptul că valorile sînt date acum cu mai mare exactitate. De exemplu, la Re, ultima zecimală a greutăţii atomice vechi (186,21) apare nesigură cu $\pm$ 0,5; de aceea în noua tabelă se dă numai o singură cifră zecimală, anume 186,2.

Pe baza noilor determinări experimentale, greutăţile atomice ale Ba, Pb, Lu, Hg, S, Tl şi Bi s-au micşorat aproximativ cu două unităţi la ultima cifră zecimală, la Nd cu trei, iar la U cu patru unităţi. În afară de aceasta, greutatea atomică a Bi este dată cu mai mare exactitate decît în tabelele anterioare.

Cele mai accentuate schimbări în noua tabelă apar la Cl, K, Ar, Br şi Ag. Schimbarea greutăţilor atomice ale acestor elemente apare mult mai mare pe baza reevaluării datelor experimentale decît ale celor care se obţin prin recalcularea pe noua bază de referinţă ^{12}C. De exemplu, prin recalcularea pe noua bază, greutăţile atomice ale Cl, K şi Ar s-ar micşora cu două unităţi la ultima zecimală. Prin reevaluarea datelor experimentale însă, greutatea atomică a Cl se micşorează cu patru unităţi la ultima zecimală, la K se măreşte cu două unităţi, iar la Ar se măreşte cu patru unităţi. Pe baza datelor experimentale, greutatea atomică a bromului trebuie să se micşoreze cu şapte unităţi, iar aceea a Ag cu zece unităţi la ultima zecimală. Prin recalcularea pe noua bază de referinţă, greutatea atomică a Br s-ar fi micşorat cu trei unităţi, iar cea a Ag cu cinci unităţi.

În ultimii ani s-a constatat că iodul este un element pur, şi deci greutatea sa atomică poate fi determinată foarte exact cu spectrograful de masă. Prin aceasta, determinările greutăţii atomice a argintului, din raporturile Ag/AgJ sau AgJ/AgCl, au o deosebită importanţă. Din numeroase determinări a rezultat valoarea medie a greutăţii atomice a Ag=107,8703. Comisia internaţională de greutăţi atomice a introdus în tabele valoarea medie rotunjită 107,870, cu observaţia că ea este afectată cu o eroare experimentală de $\pm$ 0,003 unităţi de greutate atomică.

Pentru oxigen, prin recalcularea pe baza $^{12}C=12$, rezultă greutatea atomică 15,9993. Avînd în vedere variaţia greutăţii sale atomice datorită variaţiei naturale a compoziţiei sale izotopice, Comisia internaţională de greutăţi atomice a introdus în tabele valoarea 15,9994, cu o exactitate de $\pm$ 0,0001.

În tabela greutăţilor atomice din 1962 [2], referite la valoarea exactă 12 pentru masa atomică relativă a izotopului de carbon ^{12}C, sînt înscrise numai 83 de elemente, fără elementele radioactive, a căror greutate atomică depinde, evident, de originea lor sau de modul preparării lor artificiale. În continuare se arată cîteva valori de greutăţi atomice din noua tabelă în comparaţie cu cele anterioare:

Ag	= 107,870 $\pm$ 0,003	în loc de	107,880
Ar	= 39,948	în loc de	39,944
Br	= 79,909 $\pm$ 0,002	în loc de	79,916
C	= 12,01115 $\pm$ 0,00005	în loc de	12,011
Cl	= 35,453 $\pm$ 0,001	în loc de	35,457
Fe	= 55,847 $\pm$ 0,003	în loc de	55,85
H	= 1,00797 $\pm$ 0,00001	în loc de	1,0080
J	= 126,9044	în loc de	126,91
K	= 39,102	în loc de	39,100
O	= 15,9994 $\pm$ 0,0001	în loc de	16,0000
S	= 32,064 $\pm$ 0,003	în loc de	32,066

Rezultă deci că valorile noi nu sînt prea departe de cele vechi pentru lucrările obişnuite care nu cer o precizie deosebită şi nu au prea mare influenţă. Astfel, noua bază de referinţă este stabilă şi fără obiecţie pentru greutăţile atomice care, după dorinţa chimiştilor, au rămas aproape neschimbate faţă de cele folosite de ei pînă acum. Determinările experimentale ale greutăţilor atomice prin metode chimice vor fi cu mult mai precise, o dată cu creşterea preciziei metodelor, decît dacă s-ar fi păstrat vechea bază a oxigenului obişnuit O=16.

Pe de altă parte, cu noul izotop ^{12}C, fizicienii au obţinut o bază care poate fi întrebuinţată ca masă de comparat cu aceeaşi exactitate, pentru spectrograful de masă, ca şi izotopul ^{16}O.

Totodată s-au uniformizat greutăţile atomice întrebuinţate de fizicieni cu cele întrebuinţate de chimişti. S-au uniformizat acum şi constantele fizico-chimice importante şi mult întrebuinţate, cum sînt: volumul molecular al gazelor (V_0) în condiţii normale, constanta generală a gazelor (R_0) şi numărul lui Avogadro (N_A).

În tabela 1 sînt înscrise valorile acestor constante în cele trei scale ale greutăţilor atomice: fizică, chimică şi noua scală ($^{12}C = 12$).

Valorile în scala fizică anterioară (^{16}O) se transformă în scala chimică prin divizare cu 1,000275, iar în scala nouă prin divizare cu 1,0003179.

Din tabela 1 se vede că deosebirile pe care le au valorile pentru constantele indicate în diferitele scale depăşesc foarte mult, încă de pe acum, limitele erorilor experimentale cuprinse în ele. Pe măsură ce va creşte precizia determinărilor experimentale, aceste deosebiri vor deveni şi mai accentuate. De aceea era şi mai necesară o unificare a greutăţilor atomice pe o bază comună de referinţă, dorită atît de fizicieni cît şi de chimişti.

O altă constantă fizico-chimică importantă şi folosită mult în calcule de electrochimie este şi sarcina electrică a echivalentului-gram. O dată cu schimbarea greutăţii atomice a argintului este afectată şi valoarea Faradului **(F)**, adică tocmai sarcina electrică a echivalentului-gram, cînd determinarea lui se face cu ajutorul voltametrului de argint. Se ştie că amperul internaţional este definit ca intensitatea pe care o are un curent electric ce separă, pe fiecare secundă, 0,00111800 g argint, iar coulombul internaţional este cantitatea de electricitate care transportă un curent de un amper internaţional pe secundă.

În consecinţă, 1,11800 mg Ag poartă sarcina de un coulomb. Sarcina **F** a unui echivalent-gram, adică a $107{,}870 \pm 0{,}003$ g Ag, se calculează din: $\frac{107{,}870 \pm 0{,}003}{1{,}118.10^{-3}} = 96\,484{,}8 \pm 2{,}7$ coulombi internaţionali.

Ţinînd seamă că argintul separat, în voltametrul cu argint, conţine totdeauna unele impurităţi, se face o corectură a valorii **F**, devenind astfel **F**=96 488,7 coulombi internaţionali. Considerînd greutatea atomică a argintului în scala chimică de mai înainte O=16, valoarea lui **F**=96 497,6 coulombi internaţionali şi recalculată pe baza $^{12}C=12$, **F**=96 493,5 coulombi internaţionali. În aceste valori este inclusă corectura datorită impurităţii argintului.

Dacă se întrebuinţează voltametrul cu iod pentru determinarea lui **F**, se obţin valori mai mari decît cu voltametrul cu argint. Această deosebire se ridică la $9{,}0 \pm 6{,}7$ coulombi internaţionali (B i r g e). Dacă în calculele lui B i r g e se introduce greutatea atomică a iodului din noua scală (J=126,9044), atunci se obţine **F**=96 498,5±1,8 coulombi internaţionali, stabilit pe baza $^{12}C=12$.

Tabela 1

Scala	Volumul molecular V_0, l	Constanta gazelor R_0, 1 at	Numărul lui Avogadro, N_A
În scala fizică	$22{,}4201 \pm 0{,}0006$	$0{,}0820797 \pm 0{,}0000034$	$(6{,}02486 \pm 0{,}00016).10^{23}$
În scala chimică	22,4139	0,0820572	$6{,}02320.10^{23}$
În noua scală ($^{12}C=12$)	22,4129	0,0820537	$6{,}002295.10^{23}$

Diferenţa faţă de valoarea determinată cu voltametrul cu argint este de $9{,}8 \pm 3{,}2$ coulombi internaţionali.

Făcînd media valorilor lui **F** determinate cu voltametrul de argint şi cu cel de iod, în limitele medii ale erorilor experimentale, stabilite pe baza $^{12}C=12$, rezultă că **F**=96 494,5±1,5 coulombi internaţionali.

★

Determinarea cît mai exactă a greutăţilor atomice şi unificarea lor pentru fizicieni şi pentru chimişti sînt de mare importanţă dacă ţinem seamă de noile cerinţe ale ştiinţei şi tehnicii moderne. Calcularea energiei dezvoltate prin fuziunea atomilor mici, metalele de extremă puritate, semiconductoare, descoperirea noilor elemente artificiale pe existenţa a numai cîtorva zeci de atomi, metodele ultramicroanalitice etc. sînt numai cîteva exemple care ilustrează necesitatea cunoaşterii cît mai exacte a greutăţii atomice a elementelor într-o scală unică, folosibilă în toate domeniile de cercetare şi practică fizico-chimică.

Bibliografie

1. R e m y, H. În: Angew. Chemie, **74**, 1962, p. 69.
2. R e m y, H. În: Chem. Berichte, **95**, 1962, p. I–IV.
3. * * * Novaia skala i tabliţa atomnih vesov. În: Izvestiia Akademii Nauk S.S.S.R., nr. 2, febr. 1962, p. 369.
4. * * * Novaia skala i tabliţa atomnih vesov. În: Uspehi himii, **31**, 1962, p. 266.

COROZIUNEA FIERULUI ŞI A ALIAJELOR SALE ÎN MEDII OXIDANTE ALCALINE

Nota II. Protecţia prin inhibitori de coroziune în soluţii de NaOCl

I. Atanasiu, L. Blum-Lazăr şi M. Constantinescu

Într-o notă precedentă, autorii s-au ocupat de cazul puţin studiat al coroziunii unor oţeluri simple fier-carbon şi al unor oţeluri inoxidabile în medii alcaline puternic oxidante, ca, de exemplu, hipocloritul de sodiu [1]. Deşi mediul alcalin ar fi el însuşi într-o oarecare măsură un inhibitor al coroziunii fierului, aliajele studiate sînt totuşi puternic atacate, datorită acţiunii puternic oxidante a soluţiei de hipoclorit care dă o pronunţată depolarizare cu oxigen la catod.

Din datele experimentale a rezultat că aspectul suprafeţei corodate este funcţie de concentraţia soluţiei de hipoclorit; la concentraţii ridicate predomină coroziunea prin pittinguri, la concentraţii mai slabe, coroziunea prin pete.

Studiul microscopic nu a arătat coroziune intercristalină. Viteza de coroziune creşte cu diluţia şi atinge un maxim pentru o concentraţie critică în jur de 10 g/l Cl activ, după care începe să scadă. La concentraţii mari, coroziunea este slabă, datorită probabil formării unui film pasivant, format instantaneu, care frînează atacul oţelului.

Viteza de coroziune este funcţie şi de constituţia aliajului de fier; oţelurile inoxidabile cu crom de tipul SUM (C 0,98%; Cr 1,75%; W 0,93%) şi SNL_3 (C 2%; Cr 11—13%) sînt chiar mai puţin rezistente decît oţelurile simple OL 38 şi OL 00. Oţelurile cu un conţinut ridicat de wolfram de tipul RA_1 (C 0,76%; Cr 4,4%; Ni 0,16%; W 16%; V 1,20%, Mo 0,05%) şi SNT_1 (C 0,35%; Cr 2,5%; W 7,5—9%; V 0,2—0,5%) sînt cele mai rezistente.

După scara convenţională sovietică GOST 5272-50, ultimele două oţeluri au gradul de rezistenţă 7, iar celelalte — gradul de rezistenţă 8, toate intrînd în grupa metalelor puţin rezistente. Mijloacele de protecţie cele mai adecvate în acest caz ar fi sau o protecţie catodică sau o protecţie prin modificarea mediului.

În prezenta notă se prezintă protecţia prin modificarea mediului cu inhibitori de coroziune, metodă mai economică şi mult mai uşor de realizat practic.

Pentru frînarea coroziunii cu depolarizare de oxigen în mediu alcalin sau neutru, literatura de specialitate indică de preferinţă inhibitorii de natură anorganică [2, 3, 4].

În cazul special al hipocloritului de sodiu, în care există o puternică depolarizare catodică cu oxigen cît şi acţiunea ionilor Cl^- foarte activi (care sînt întotdeauna prezenţi în soluţiile de hipoclorit), este de prevăzut ca acţiunea inhibitoare a substanţelor anorganice să fie mai slabă.

Determinări experimentale

Încercările s-au făcut asupra aceloraşi oţeluri ca şi în prima notă: oţelurile simple OL 38 şi OL 00 şi oţelurile inoxidabile RA_1, SNT_1, SUM, SNL_3.

Pentru determinările experimentale s-au folosit ca inhibitori anorganici săruri cu putere de inhibare în mediu alcalin, şi anume: fosfat de sodiu, carbonat

Tabela 1

OL 38; soluție de concentrație 9,5 Cl activ g/l; timp — 120 h

	Inhibitor	Concentrația inhibitorului, %	Pierderea, g/m²	Viteza de coroziune, g/m²h	Penetrația, mm/an	Coeficientul de frînare *	Eficacitatea, ** %
În absență		—	695,6	5,79	6,369	—	—
I	Na_3PO_4	0,01	436,0	3,63	3,993	1,59	37,3
	Na_3PO_4	0,1	434,0	3,61	3,971	1,60	37,6
	Na_3PO_4	0,5	349,0	2,90	3,190	1,98	49,9
	Na_3PO_4	1	351,0	2,92	3,212	1,98	49,5
	Na_3PO_4	1,5	240,0	2,00	2,200	2,89	65,4
II	NaOH	0,01	453,0	3,77	4,147	1,53	34,8
	NaOH	0,1	391,0	3,25	3,575	1,78	43,8
	NaOH	0,5	254,0	2,11	2,321	2,74	63,5
	NaOH	1	154,0	1,28	1,408	4,52	77,8
	NaOH	1,5	48,0	0,40	0,440	14,45	93,0
III	Na_2CO_3	0,01	466,0	3,88	4,268	1,49	32,9
	Na_2CO_3	0,1	453,0	3,77	4,147	1,53	34,8
	Na_2CO_3	0,5	445,0	3,70	4,070	1,56	36,0
	Na_2CO_3	1	432,0	3,60	3,960	1,60	37,8
	Na_2CO_3	1,5	390,0	3,25	3,575	1,78	43,8
IV	$NaClO_3$	0,01	459,0	3,82	4,202	1,51	34,0
	$NaClO_3$	0,1	419,0	3,49	3,839	1,65	39,7
	$NaClO_3$	0,5	415,0	3,45	3,795	1,67	40,4
	$NaClO_3$	1	395,0	3,29	3,619	1,75	43,1
	$NaClO_3$	1,5	332,0	2,76	3,036	2,09	52,3
V	Alcooli grași sulfatați	0,01	150,8	1,25	1,370	4,63	78,8
	Alcooli grași sulfatați	0,1	46,7	0,38	0,418	15,23	93,4
	Alcooli grași sulfatați	0,5	45,4	0,37	0,407	15,64	93,6
	Alcooli grași sulfatați	1	40,4	0,33	0,363	17,54	94,3
	Alcooli grași sulfatați	1,5	39,9	0,33	0,363	17,54	94,3
VI	Alchil-aril-sulfonați	0,01	158,7	1,32	1,452	4,38	77,2
	Alchil-aril-sulfonați	0,1	31,6	0,26	0,286	22,26	95,5
	Alchil-aril-sulfonați	0,5	31,5	0,26	0,286	22,26	95,5
	Alchil-aril-sulfonați	1	29,2	0,24	0,284	24,12	95,8
	Alchil-aril-sulfonați	1,5	19,1	0,15	0,165	38,60	97,4
VII	Amestec: alcooli grași sulfatați + alchil-aril-sulfonați	0,01	198,0	1,65	1,815	3,50	71,5
		0,1	87,0	0,72	0,792	8,04	87,5
		0,5	36,0	0,30	0,330	19,30	94,8
		1	25,0	0,20	0,220	28,90	96,5
		1,5	24,0	0,20	0,220	28,90	96,5
VIII	Penetrol	0,01	402,2	3,35	3,680	1,72	42,1
	Penetrol	0,1	296,5	2,47	2,710	2,34	57,3
	Penetrol	0,5	200,6	1,67	1,830	3,46	71,1
	Penetrol	1	144,0	1,20	1,330	4,82	79,2
	Penetrol	1,5	59,7	0,49	0,530	11,81	91,5
IX	Detersin	0,01	342,0	2,85	3,135	2,03	50,7
	Detersin	0,1	170,0	1,41	1,551	4,10	75,6
	Detersin	0,5	116,0	0,96	1,056	6,03	83,4
	Detersin	1	40,6	0,33	0,363	17,50	94,3
	Detersin	1,5	39,2	0,32	0,352	18,00	94,4
X	Proteine degradate	0,01	212,0	1,76	1,936	3,28	69,6
	Proteine degradate	0,1	88,0	0,73	0,803	7,93	87,3
	Proteine degradate	0,5	44,5	0,37	0,407	15,64	93,6
	Proteine degradate	1	39,9	0,33	0,363	17,50	94,3
	Proteine degradate	1,5	39,0	0,32	0,352	18,00	94,4

* Coeficientul de frînare: $\gamma = \frac{\rho_0}{\rho}$.

unde:

ρ_0 este viteza de coroziune fără inhibitor, g/m²h;

ρ — viteza de coroziune cu inhibitor, g/m²h.

** Eficacitatea: $\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) 100$.

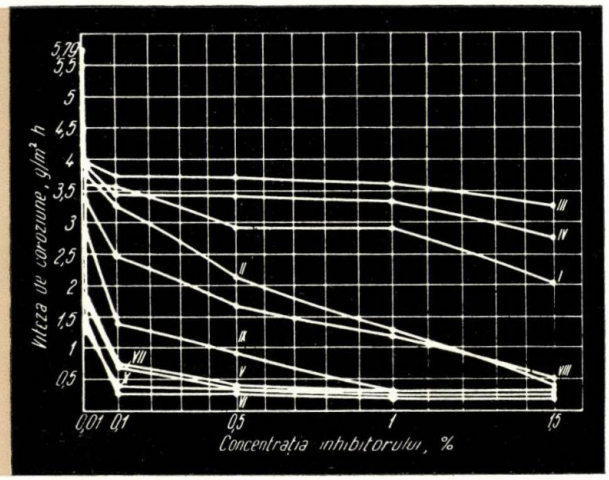


Fig. 1. Variația vitezei de coroziune a oțelului OL 38 în soluție de hipoclorit de sodiu 9,5 g Cl activ/l în funcție de concentrația inhibitorului după 120 de ore:
I – Na_3PO_4; *II* – NaOH; *III* – Na_2CO_3; *IV* – $NaClO_3$; *V* – alcooli grași sulfatați; *VI* – alchil-aril-sulfonatul de Na; *VII* – amestec de alcooli grași sulfatați și alchil-aril-sulfonați; *VIII* – penetrol; *IX* – detersin; *X* – proteine degradate.

de sodiu, clorat de sodiu și hidroxid de sodiu în concentrații variind de la 0,01 pînă la 1,5%.

Totodată s-au folosit o serie de detergenți ca inhibitori de natură organică: alcooli grași sulfatați, alchil-aril-sulfonatul de sodiu, amestec de alcooli grași sulfatați cu alchil-aril-sulfonați de sodiu, penetrol (dibutil-naftalin-sulfonatul de sodiu), detersin DBS (dodecil-benzen-sulfonatul de sodiu) și proteine degradate în aceleași concentrații ca și inhibitorii anorganici.

S-a lucrat la 25°C folosind ca medii corodante soluții de hipoclorit de sodiu conținînd 9,5 g Cl activ/l, soluții care s-au dovedit din cercetările anterioare a fi cele mai agresive.

Acțiunea inhibitoare a acestor adaosuri s-a urmărit prin determinarea vitezei de coroziune, prin pierderea în greutate în timp în prezența și absența inhibitorului și prin determinări ale variației potențialului de electrod staționar în timp.

Epruvetele de cercetare au fost pregătite, cum s-a arătat în amănunt în lucrarea precedentă, prin șlefuirea probelor, degresare cu alcool și acetonă și păstrare în exsicator timp de 24 ore înainte de încercare. Eliminarea produselor de coroziune s-a obținut prin introducerea probelor într-o soluție de citrat de amoniu 10% și NH_4OH și frecarea suprafeței cu o perie fină.

Prima serie de încercări s-a făcut în condițiile menționate asupra oțelului carbon OL 38, unul dintre materialele feroase care s-a dovedit a fi cel mai puțin rezistent la agresivitatea soluțiilor de hipoclorit de sodiu.

În tabelele 1 și 2 sînt consemnate rezultatele obținute cu patru inhibitori anorganici și șase inhibitori organici (substanțe detergente). Din rezultatele înregistrate se observă că inhibitorii anorganici determină o frînare slabă a coroziunii, care crește cu procentul de inhibitor din soluție. Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind ca inhibitor NaOH, ceea ce arată că mărirea concentrației ionilor OH^- în soluție este un mijloc de frînare a coroziunii fierului. Frînarea este cu mult mai puternică la activități mari de OH^- (1,5 g% NaOH), ceea ce se poate explica printr-o pasivare mai accentuată a suprafeței metalului.

Acțiunea inhibitorilor organici folosiți de autori este mult mai eficientă și este superioară celui mai bun inhibitor anorganic experimentat în această lucrare, hidroxidul de sodiu.

Pe cînd activitatea inhibitoare a hidroxidului de sodiu se resimte la concentrații mari (de la 1,5 g% în sus), ceea ce aduce o variație însemnată a *p*H-ului, influența inhibitorilor organici apare evidentă chiar în cantități foarte mici, de 0,1 g%. Toți detergenții utilizați de autori au dat rezultate bune în comparație cu inhibitorii anorganici; eficacitatea lor variază între 95 și 97% pentru concentrații de inhibitori de 0,1—1,5%, ceea ce permite utilizarea a mici cantități din aceste substanțe.

Inhibitorii organici sînt prin excelență protectori de suprafață. Filmul fin care se formează pe suprafața metalului este mai uniform și mai constant în timp, ceea ce aduce o frînare mai accentuată a vitezei de coroziune.

Aprecierea comparativă a variației vitezei de coroziune în funcție de concentrația inhibitorului pentru toate adaosurile anorganice și organice studiate după 120, respectiv 240 ore, rezultă din figurile 1 și 2.

Efectele inhibitorilor se observă și la valorile potențialului staționar, care tinde spre valori mai electropozitive (fig. 3).

În a doua serie de încercări s-a urmărit acțiunea inhibitoare a amestecului de alcooli grași sulfatați și alchil-aril-sulfonați — substanță cu bune proprietăți inhibitoare — asupra tuturor oțelurilor simple și oțelurilor aliate studiate în nota precedentă.

După cum arată datele consemnate în tabela 3, cele mai bune rezultate s-au obținut asupra oțelurilor simple; pentru condiții identice de timp și temperatură, eficacitatea este aproape aceeași la oțelurile OL 38 și OL 00. O eficacitate asemănătoare se observă

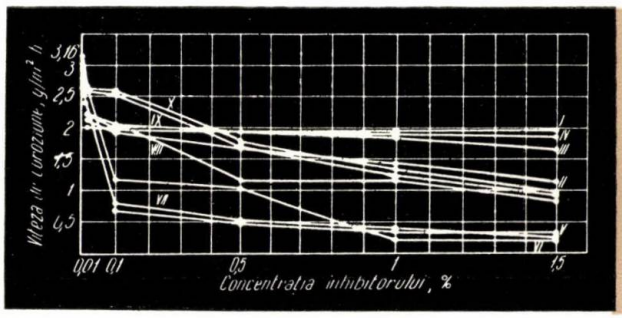


Fig. 2. Variația vitezei de coroziune a oțelului OL 38 în soluție de hipoclorit de sodiu 9,5 g Cl activ/l în funcție de concentrația inhibitorului după 240 ore:
I – Na_3PO_4; *II* – NaOH; *III* – Na_2CO_3; *IV* – $NaClO_3$; *V* – alcooli grași sulfatați; *VI* – alchil-aril-sulfonatul de Na; *VII* – amestec de alcooli grași sulfatați și alchil-aril-sulfonați; *VIII* – penetrol; *IX* – detersin; *X* – proteine degradate.

Tabela 2

OL 38; soluție de concentrație 9,5 Cl activ g/l; timp — 240 h

	Inhibitor	Concentrația inhibitorului, %	Pierderea, g/m²	Viteza de coroziune, g/m²h,	Penetrația, mm/an	Coeficientul de frînare *	Eficacitatea, ** %
În absență		—	759,9	3,16	3,476	—	—
I	Na_3PO_4	0,01	534,0	2,22	2,440	1,42	29,7
	Na_3PO_4	0,1	485,0	2,02	2,220	1,56	36,0
	Na_3PO_4	0,5	475,0	1,97	2,160	1,60	37,6
	Na_3PO_4	1	471,0	1,96	2,150	1,61	37,9
	Na_3PO_4	1,5	470,0	1,95	2,140	1,62	38,2
II	NaOH	0,01	518,0	2,15	2,360	1,46	31,9
	NaOH	0,1	464,0	1,93	2,120	1,63	38,9
	NaOH	0,5	402,0	1,67	1,830	1,89	47,1
	NaOH	1	356,0	1,48	1,620	2,13	53,1
	NaOH	1,5	271,0	1,12	1,230	2,82	64,5
III	Na_2CO_3	0,01	482,0	2,00	2,200	1,58	36,7
	Na_2CO_3	0,1	479,0	1,99	2,180	1,58	37,0
	Na_2CO_3	0,5	464,0	1,93	2,120	1,63	38,9
	Na_2CO_3	1	436,0	1,81	1,990	1,74	42,7
	Na_2CO_3	1,5	399,0	1,66	1,720	1,96	47,4
IV	$NaClO_3$	0,01	537,0	2,23	2,450	1,41	29,4
	$NaClO_3$	0,01	470,0	1,95	2,140	1,62	38,2
	$NaClO_3$	0,5	464,0	1,93	2,120	1,63	38,9
	$NaClO_3$	1	445,0	1,85	2,030	1,70	41,4
	$NaClO_3$	1,5	441,0	1,83	2,010	1,72	42,0
V	Alcooli grași sulfatați	0,01	531,2	2,21	2,430	1,43	30,0
	Alcooli grași sulfatați	0,1	156,8	0,65	0,710	4,86	79,4
	Alcooli grași sulfatați	0,5	114,5	0,47	0,510	6,72	85,1
	Alcooli grași sulfatați	1	84,6	0,35	0,380	9,02	88,9
	Alcooli grași sulfatați	1,5	78,0	0,32	0,350	9,87	89,8
VI	Alchil-aril-sulfonați	0,01	607,0	2,52	2,770	1,25	20,2
	Alchil-aril-sulfonați	0,1	275,3	1,14	1,250	2,77	63,9
	Alchil-aril-sulfonați	0,5	242,9	1,01	1,110	3,12	68,0
	Alchil-aril-sulfonați	1	52,2	0,21	0,230	15,04	93,3
	Alchil-aril-sulfonați	1,5	47,1	0,19	0,200	16,63	93,9
VII	Amestec: alcooli grași sulfatați + alchil-aril-sulfonați	0,01	578,3	2,40	2,640	1,31	24,0
		0,1	173,4	0,72	0,790	4,38	77,2
		0,5	120,4	0,50	0,550	6,32	84,1
		1	89,7	0,37	0,400	7,90	88,2
		1,5	57,3	0,23	0,250	13,73	92,7
VIII	Penetrol	0,01	549,4	2,28	2,500	1,38	27,8
	Penetrol	0,1	496,9	2,07	2,270	1,52	34,4
	Penetrol	0,5	282,7	1,17	1,280	2,70	62,9
	Penetrol	1	275,1	1,14	1,250	2,77	63,9
	Penetrol	1,5	196,7	0,81	0,890	3,90	74,3
IX	Detersin	0,01	616,0	2,56	2,810	1,23	18,9
	Detersin	0,1	607,0	2,52	2,770	1,25	20,2
	Detersin	0,5	412,6	1,71	1,880	1,84	45,8
	Detersin	1	288,5	1,20	1,320	2,63	62,0
	Detersin	1,5	218,0	0,90	0,990	3,51	71,5
X	Proteine degradate	0,01	628,0	2,61	2,870	1,21	17,4
	Proteine degradate	0,1	617,0	2,57	2,820	1,22	18,6
	Proteine degradate	0,5	436,0	1,81	1,990	1,74	42,7
	Proteine degradate	1	291,0	1,29	1,410	2,44	59,1
	Proteine degradate	1,5	222,0	0,92	1,010	3,43	70,8

* Coeficientul de frînare: $\gamma = \frac{\rho_0}{\rho}$.

unde:

ρ_0 este viteza de coroziune fără inhibitor, g/m²h;

ρ — viteza de coroziune cu inhibitor, g/m²h.

** Eficacitatea: $\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) 100$.

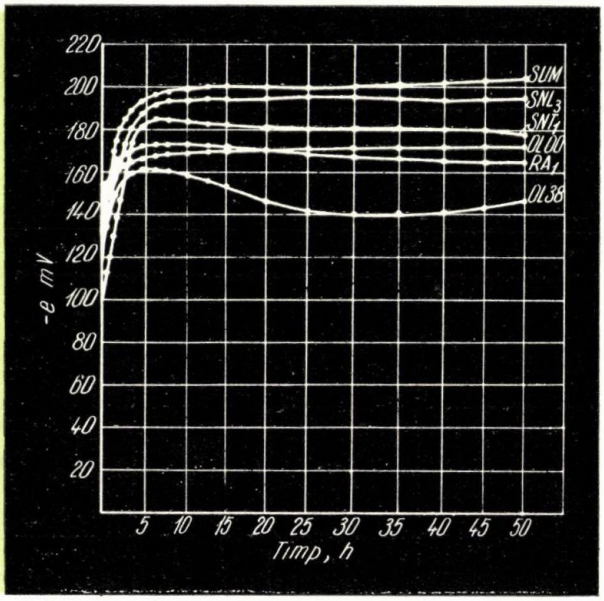


Fig. 3. Variația potențialului de electrod al oțelului OL 38 în funcție de timp în soluție de hipoclorit de sodiu 9,5 g Cl activ/l, în prezența a 1,5% inhibitor: *I* — Na_3PO_4; *II* — NaOH; *III* — Na_2CO_3; *IV* — $NaClO_3$; *V* — alcooli grași sulfatați; *VI* — alchil-aril-sulfonatul de Na; *VII* — amestec de alcooli grași sulfatați și alchil-aril-sulfonați; *VIII* — penetrol; *IX* — detersin; *X* — proteine degradate.

și asupra oțelului special wolfram-crom RA_1. O acțiune inhibitoare mai slabă se constată la oțelurile SUM, SNT_1 și SNL_3.

La oțelul SUM, eficacitatea este cu puțin mai mică față de celelalte trei oțeluri menționate anterior; acesta este însă oțelul cel mai puțin rezistent în mediu agresiv fără inhibitor, în timp ce oțelul RA_1

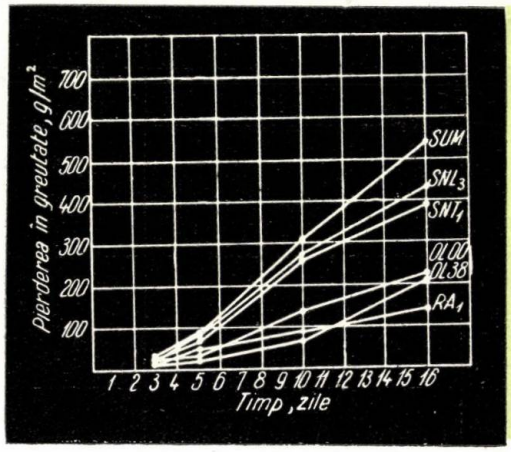


Fig. 4. Pierderea în greutate în funcție de timp a oțelurilor OL 38, OL 00, RA_1, SUM, SNT_1, SNL_3 în soluție de hipoclorit de sodiu 9,5 g Cl activ/l, în prezența a 1,5% amestec de alcooli grași sulfatați și alchil-aril-sulfonați.

este cel mai rezistent în mediu agresiv în absența inhibitorului.

În figura 4 se arată rezistența la coroziune a celor șase oțeluri, exprimată prin pierderea în greutate în

Tabela 3

Soluția de concentrație 9,5 Cl activ g/l; inhibitor — amestec de alcooli grași sulfatați + alchil-aril-sulfonați 1,5%

Oțelul	Timpul, h	Pierderea, g/m²	Viteza de coroziune, g/m²h	Penetrația mm/an	Coeficientul de frînare *	Eficacitatea **, %
OL 38	72	8,0	0,11	0,121	75,50	98,6
OL 38	120	24,0	0,20	0,220	28,90	96,5
OL 38	240	57,0	0,23	0,250	13,70	92,7
OL 38	384	211,3	0,55	0,605	3,60	72,6
OL 00	72	13,0	0,18	0,198	49,40	97,9
OL 00	120	32,4	0,27	0,297	21,40	90,5
OL 00	240	134,4	0,56	0,616	5,60	82,3
OL 00	384	219,0	0,57	0,627	3,50	72,1
RA_1	72	8,0	0,11	0,121	2,09	52,1
RA_1	120	42,0	0,35	0,385	3,80	73,6
RA_1	240	88,0	0,36	0,396	4,75	78,9
RA_1	384	145,0	0,37	0,407	3,54	71,7
SUM	72	23,0	0,31	0,341	3,22	71,8
SUM	120	84,7	0,70	0,770	6,01	83,3
SUM	240	313,0	1,30	1,430	4,01	75,0
SUM	384	537,6	1,30	0,430	2,90	65,6
SNT_1	72	15,2	0,22	0,242	1,50	33,3
SNT_1	120	65,0	0,54	0,594	1,61	37,9
SNT_1	240	258,0	1,07	1,177	1,86	46,5
SNT_1	384	389,0	1,01	1,111	1,33	25,1
SNL_3	72	22,0	0,30	0,330	2,33	57,1
SNL_3	120	73,0	0,60	0,660	2,48	59,7
SNL_3	240	275,0	1,14	1,254	2,55	60,6
SNL_3	384	432,0	1,12	1,232	2,50	60,0

* Coeficientul de frînare: $\gamma = \frac{\rho_0}{\rho}$

unde;
ρ_0 este viteza de coroziune fără inhibitor, g/m²h;
ρ — viteza de coroziune cu inhibitor, g/m²h.

** Eficacitatea: $\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) 100$.

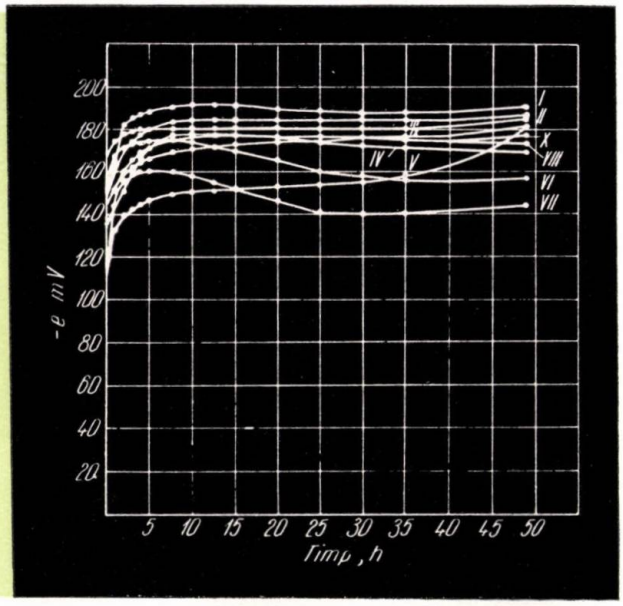


Fig. 5. Variația potențialului de electrod în funcție de timp a oțelurilor OL 38, OL 00, RA_1, SUM, SNT_1, SNL_3 în soluție de hipoclorit de sodiu 9,5 g Cl activ/l, în prezența a 1,5% amestec de alcooli grași sulfatați și alchil-aril-sulfonați.

soluția de hipoclorit de sodiu, avînd ca inhibitor amestecul de alcooli grași sulfatați și alchil-aril-sulfonați. Apare evidentă rezistența oțelului RA_1 și imediat aproape la aceeași valoare a oțelurilor simple OL 00 și OL 38.

Potențialul staționar al sistemului de coroziune se stabilește la toate oțelurile, chiar din primele ore, spre valori mult mai pozitive (fig. 5) ca în soluțiile de hipoclorit fără inhibitor.

Valorile cele mai pozitive se întîlnesc la oțelurile OL 38 și RA_1. Potențialul staționar rămîne constant în timp la oțelurile SUM, SNT_1, OL 00, pe cînd la oțelurile RA_1 și OL 38 se observă tendința de a se deplasa în timp spre valori și mai pozitive, ceea ce poate să indice o pasivare mai înaintată a suprafeței metalului.

Din calculele orientative asupra ponderii polarizării catodice și a celei anodice față de polarizarea totală, se poate aprecia, pe baza diagramei de polarizare a coroziunii, că factorul de control îl reprezintă procesul catodic atît în absența cît și în prezența inhibitorului. În prezența inhibitorului, ponderea polarizării catodice devine mai mică, dar rămîne totuși preponderentă.

Concluzii

1. S-a studiat acțiunea inhibitoare a patru inhibitori anorganici și șase inhibitori organici asupra coroziunii a șase oțeluri diferite, simple și aliate, în mediu de hipoclorit de sodiu.

2. Inhibitorii anorganici studiați dau o slabă frînare a procesului de coroziune; excepție face hidroxidul de sodiu, care schimbă *p*H-ul soluției.

3. Detergenții s-au dovedit a fi buni inhibitori; în special, alcoolii grași sulfatați, alchil-aril-sulfonatul de sodiu și amestecul de alcooli grași sulfatați și alchil-aril-sulfonați.

4. Din punct de vedere practic cel mai bine se comportă oțelul special RA_1 și oțelurile simple OL 38 și OL 00, care în prezența inhibitorului capătă o rezistență la coroziune apropiată de oțelul special RA_1.

5. Cantitatea optimă de inhibitor 1—1,5% nu dăunează asupra proprietății soluției.

6. Procesul de coroziune decurge cu control catodic atît în absența cît și în prezența inhibitorului; în prezența inhibitorului, ponderea polarizării catodice devine mai mică, dar rămîne totuși preponderentă.

Laboratorul de electrochimie
Institutul politehnic-București

Bibliografie

1. Atanasiu, I. și Blum-Lazăr, L. În: Buletinul Institutului politehnic-București, tom. **XXIII**, fasc. III, 1961, p. 63—78.
2. Quam, G. N. În: Food Ind. **2**, 1930, p. 121—122.
3. Quam, G. N. În: Food Ind. **2**, 1930, p. 366—367.
4. Botham, G. H. și Dummett, G. A. În: J. Dairy Research **16**, 1949, p. 23—38.

Obținerea sulfatului de sodiu din soluții reziduale

P. Potop și D. Marcus

Dezvoltarea industriei chimice a impus schimbări esențiale în alegerea și utilizarea materiilor prime și a proceselor tehnologice, determinînd noi aspecte economice în ceea ce privește valorificarea subproduselor și a deșeurilor de fabricație. Astfel, materii prime sau deșeuri nevalorificabile la o anumită dată, sau de importanță cu totul minoră, au devenit ulterior strict necesare datorită apariției unei tehnologii noi sau chiar a unor ramuri industriale noi. Un exemplu de acest fel este sulfatul de sodiu.

Fabricat industrial (în țările care nu dispuneau de resurse naturale) prin atacul clorurii de sodiu cu acid sulfuric, sulfatul de sodiu a fost în prima jumătate a secolului trecut produsul principal utilizat la fabricarea sodei după procedeul Leblanc, pe cînd acidul clorhidric, pe atunci deșeu fără valoare, rămînea nevalorificat. În a doua jumătate a secolului trecut s-a impus pentru obținerea sodei procedeul Solvay; astfel, sulfatul de sodiu fabricat în modul arătat devine produsul secundar, în timp ce acidul clorhidric se absoarbe în apă pentru a se obține acidul tehnic, de care industria chimică are nevoie în cantități din ce în ce mai mari.

Ulterior sulfatul de sodiu a fost utilizat în industria sulfurii de sodiu, în industria sticlei, în industria coloranților etc. În ultima perioadă, acidul clorhidric tehnic nu a mai fost solicitat în aceeași măsură de industria chimică, deoarece noile tehnologii necesitau un acid mai ieftin, care era asigurat prin sinteza dintre clor și hidrogen, cu o puritate mai avansată.

Dezvoltarea noilor procedee industriale celuloză-sulfat pentru fabricarea celulozei consumă cantități din ce în ce mai mari de sulfat de sodiu, iar în ultima vreme dezvoltarea industriei de detergenți a necesitat asigurarea unor cantități mărite de sulfat de sodiu anhidru și de puritate avansată; astfel, acest produs, care la un moment dat era puțin întrebuințat, a devenit în actualul stadiu de dezvoltare a industriei chimice un produs foarte solicitat.

În condițiile dezvoltării industriei chimice din țara noastră, sulfatul de sodiu a devenit deficitar datorită dezvoltării vertiginoase a industriei de celuloză și a industriei de detergenți. Acoperirea acestui deficit se poate face în mod economic prin valorificarea unor deșeuri industriale cu conținut de sulfat de sodiu.

Astfel, la fabricarea bicromatului de sodiu rezultă cantități însemnate de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, impurificat cu bicromat de sodiu, care actualmente este în curs de valorificare după o prealabilă separare a compușilor de crom.

La fabricarea cuprului metalic din cenușile de pirită, prin decuprare, s-a pus, de asemenea, la punct procesul tehnologic adecvat pentru valorificarea soluțiilor de sulfat de sodiu, după purificarea lor, introducîndu-se în circuitul economic corespondentul acidului sulfuric utilizat în fabricație.

Viitoarele fabrici de celuloză ce vor intra în funcțiune în cadrul planului șesenal sînt prevăzute cu instalații corespunzătoare pentru valorificarea sulfa-

tului de sodiu, care actualmente, în instalațiile vechi de celuloză, nu se valorifică.

Gudroanele acide, care rezultă de la purificarea lampantului și uleiurilor, au constituit și ele obiectul cercetărilor pentru valorificarea ionilor sulfați. S-a pus la punct un procedeu de valorificare sub formă de acid sulfuric diluat, care se aplică cu succes în una dintre instalațiile experimentale din industria petrolieră.

Pe lîngă aceste tehnologii puse în practică, s-au prevăzut și alte posibilități de fabricare a sulfatului de sodiu în cadrul unor fabricații noi, ca aceea din ghips și sodă calcinată, fosfoghips rezidual și sodă calcinată, sau din sare, ghips și dolomită, în care sulfatul de sodiu apare ca un produs secundar la fabricarea oxidului de magneziu.

Pentru obținerea unor prețuri de cost cît mai reduse, precum și pentru recuperarea deșeurilor de fabricație, se consideră că pot fi valorificate și alte surse de reziduuri de sulfat de sodiu pentru obținerea sulfatului de sodiu de o puritate corespunzătoare necesităților industriei. Astfel, s-a urmărit valorificarea soluțiilor reziduale cu sulfat-sulfit de sodiu de la fabricarea β-naftolului, de la fabricarea acizilor grași sintetici din parafină oxidată, precum și valorificarea reziduurilor de sulfat de sodiu de la fabricarea etilmercaptanului.

Aceste soluții reziduale reprezintă actualmente surse de infectare a apelor curgătoare, distrugînd flora și fauna din ape, ceea ce contravine normelor sanitare. În același timp, aruncarea acestor soluții constituie o pierdere ce contribuie la micșorarea economicității fabricațiilor respective.

Posibilități de valorificare a sulfatului de sodiu din soluțiile reziduale

Pentru obținerea sulfatului de sodiu din soluții, literatura de specialitate indică o serie de procedee care se referă atît la obținerea sulfatului de sodiu cristalizat cît și la obținerea celui anhidru fie direct din soluții, fie prin deshidratarea sulfatului de sodiu decahidrat.

În cazul obținerii sulfatului de sodiu din soluțiile reziduale rezultate din diferite fluxuri tehnologice sau chiar din apele naturale (cu conținut ridicat de sulfat de sodiu) se impune aplicarea unor tehnologii care să asigure obținerea unui produs de calitate corespunzător cerințelor industriale.

De aceea în cazul soluțiilor reziduale se pune în mod deosebit problema purificării soluțiilor de impuritățile prezente în soluție, care în cursul prelucrării ulterioare pot fi absorbite, coprecipitate sau cocristalizate cu sulfatul de sodiu, căruia îi micșorează puritatea.

Din această cauză, metoda uzuală aplicată pentru separarea Na_2SO_4 din soluții este cristalizarea prin răcire din soluție saturată, avînd în vedere că solubilitatea sulfatului de sodiu scade puternic sub 32,4°C. În cazul cînd apar soluții diluate, acestea sînt în prealabil concentrate, operație destul de dificilă, datorită incrustațiilor ce apar pe suprafețele de încălzire. Cînd cristalizarea este condusă sub 32,4°C, se separă $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, iar peste acest punct de transformare se poate separa Na_2SO_4 anhidru sub formă de cristale rombice, atît prin evaporare cît și prin salefiere. Metoda salefierii permite obținerea directă a sulfatului anhidru prin micșorarea solubilității sulfatului de sodiu și deplasarea punctului de transformare. În mod uzual, salefierea se face cu clorură de sodiu (utilizarea sulfurii de sodiu este de importanță secundară). Procedeul este convenabil cînd sursa de sare este în apropierea instalației și nu se mai pune problema valorificării clorurii de sodiu din soluțiile-mume de la filtrarea cristalelor, iar produsului nu i se pun condiții severe în ceea ce privește conținutul în NaCl.

În cazul soluțiilor impurificate, cum sînt soluțiile reziduale, purificarea lor devine o problemă specifică fiecărei industrii în parte, iar în cadrul aceleiași industrii modul de funcționare a instalației determină concentrația produselor în apele reziduale, deci și prețul de cost în cazul unei valorificări. Cînd soluțiile sînt impurificate cu substanțe solide, se utilizează filtrarea pentru obținerea unor soluții purificate, iar în cazul substanțelor solubile se impune precipitarea, care se poate efectua numai în anumite cazuri specifice.

În cazul apelor reziduale din industria chimică organică se urmărește în primul rînd recuperarea produselor organice principale (în cazul cînd tehnologia de fabricație permite acest lucru). Cînd în soluție apar impurități cu moleculă mare, acestea sînt reținute pe strate filtrante, iar în cazul special al soluțiilor din industria coloranților se practică absorția lor pe cărbune activ, care se regenerează după un ciclu de funcționare.

Cînd soluțiile de sulfat de sodiu nu sînt impurificate cu alte săruri, se utilizează metoda de îndepărtare a apei prin pulverizare în camere cu aer cald, cînd concentrația în sulfat de sodiu asigură un preț convenabil al evaporării. În cazul cînd în soluții există impurități solubile, acestea rămîn în produsul finit, și din această cauză metoda se poate aplica numai după o prealabilă purificare a soluțiilor cu eventuala valorificare a subproduselor separate: $Cr(OH)_3$ la separarea din sulfatul de sodiu rezidual din industria bicromatului, $Zn(OH)_2$ la separarea din soluția reziduală de la decuprare etc.

Deoarece în diferitele procedee de obținere a sulfatului de sodiu apare ca o fază intermediară $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, și cum deshidratarea acestuia prezintă dificultăți, ea a făcut obiectul a diferite metode de separare a apei de cristalizare și se explică prin apariția în literatura de specialitate a unui număr foarte mare de procedee și aparate. Preocuparea intensă în această direcție a avut drept scop asigurarea unui proces care să înlăture dificultățile tehnice și să permită obținerea sulfatului de sodiu anhidru cu un consum cît mai mic de combustibil.

Metodele pentru separarea apei de cristalizare din $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ se pot împărți în mai multe grupe, și anume:

— metode pentru îndepărtarea apei prin încălzire directă (metoda topirii) sau indirectă, în evaporatoare clasice, prin barbotare cu gaze fierbinți sau uscarea directă în curent de aer cald;

— metode de deplasare a punctului de anhidrizare prin adăugare de reactivi (metoda salefierii) sau prin antrenare cu solvenţi volatili (alcooli graşi inferiori pînă la C_4 sau amoniac);

— metoda autoclavării.

Dintre aceste metode, cea mai utilizată pînă în prezent este metoda evaporării apei din soluţiile obţinute prin dizolvarea (topirea) sulfatului de sodiu în apa de cristalizare, care constituie un balast. Pentru aceasta se utilizează evaporatoare cu abur cu circulaţie forţată. În cazul utilizării acestei metode apar însă dificultăţi mari prin apariţia incrustaţiilor, datorită coeficientului negativ de solubilitate al sulfatului de sodiu; pentru remedierea acestor incrustaţii de pe suprafeţele de încălzire, care împiedică buna transmisie a căldurii, se utilizează sisteme de răzuire mecanică, sau, după ultimele brevete, evaporarea se face din soluţii cu o aciditate de 12% H_2SO_4. Acest ultim sistem nu asigură însă un randament termic satisfăcător, necesitînd şi o aparatură specială rezistentă la coroziune. Încălzirea soluţiei cu ajutorul curentului electric, utilizîndu-se baia de soluţie de sulfat de sodiu ca rezistenţă electrică, nu a fost aplicabilă din cauza consumului mare de curent.

Un alt procedeu des întrebuinţat — uscarea sulfatului de sodiu deshidratat în uscătoare rotative cu aer cald sau gaze calde — prezintă randamente termice scăzute şi un efort mare de investiţii, fără a asigura o puritate convenabilă a produsului. În acelaşi timp, fiind necesară recircularea sulfatului anhidru (se recirculă circa 60% din produsul uscat pentru a asigura la alimentare un material cu o umiditate sub 25%), pentru a nu se produce topiri în uscător, procedeul este costisitor; în unele cazuri, pentru eliminarea utilizării returului, se adaugă un material inert, cum este nisipul (pentru sulfatul de sodiu utilizat la fabricarea sticlei), sau cocsul (în cazul sulfatului de sodiu pentru fabricarea sulfurii de sodiu).

Pentru obţinerea unui produs de puritate avansată s-a propus deshidratarea în autoclave, deoarece la temperaturi ridicate solubilitatea sulfatului de sodiu scade foarte mult (la 365°C solubilitatea este subunitară faţă de 17,8% la 320°C), însă metoda nu s-a aplicat industrial din cauza greutăţilor tehnice.

În ultimul timp a luat un mare avînt deshidratarea sulfatului de sodiu prin pulverizare, datorită utilajului simplu în care se execută operaţia şi obţinerii directe a produsului finit uscat în stare foarte fină. Conform acestui procedeu, soluţia este transformată prin pulverizarea prin presiune sau cu curent de aer în picături foarte fine, care, întîlnind un curent de aer cald, se transformă în sulfat anhidru. După cum s-a arătat, metoda este aplicabilă după purificarea prealabilă a soluţiei.

Dintre procedeele cu aplicaţie largă în acest domeniu este şi procedeul cu arzător scufundat, care asigură evaporarea apei la un randament termic ridicat. Lucrările în acest domeniu, executate şi la noi în ţară în fază semiindustrială, în cadrul ICECHIM, au arătat avantajele procedeului şi parametrii tehnologici studiaţi.

Caracterul soluţiilor reziduale prelucrate

1. La fabricarea β-naftolului apar în fluxul tehnologic două soluţii reziduale:

— o soluţie sulfatică provenită de la filtrarea sării β (sarea de sodiu a acidului β-naftalinsulfonic), care are o densitate de 1,11—1,13 şi *p*H=8,2, conţinînd 171 g substanţă solidă/l soluţie. Soluţia conţine circa 113 g Na_2SO_4 şi 58 g substanţe organice, pe lîngă 5—20 g sare β/l în suspensie, provenite dintr-o răcire insuficientă a soluţiei şi o filtrare defectuoasă. Soluţia mai conţine şi 0,012 g Fe/l;

— o soluţie sulfit-sulfatică cu conţinut de sulfit de sodiu şi sulfat de sodiu ce rezultă după faza de topire a sării β cu hidroxid de sodiu şi separarea ulterioară a β-naftolului. Această soluţie, cu o densitate de 1,2—1,22 şi un *p*H=6,6, conţine 220—255 g Na_2SO_4/l, 58—75 g $NaHSO_3$/l, conţinutul în substanţe organice fiind de circa 9 g/l, putînd varia în funcţie de separarea stratului de β-naftol. În funcţie de cantitatea de NaOH adăugată în exces la topire şi de cantitatea de abur introdusă la fierbere şi la prima spălare a β-naftolului, poate varia şi concentraţia în săruri a soluţiei. Actualmente, la fiecare tonă de β-naftol produs finit, rezultă circa 2,7 m^3 soluţie sulfatică şi 3,8 m^3 soluţie sulfit-sulfatică, prin care se produce o pierdere de circa 1,5 t Na_2SO_4/t de β-naftol.

2. La fabricarea acizilor graşi prin oxidarea parafinelor rezultă o soluţie reziduală din operaţia de separare a fazei apoase (cu conţinut de sulfat de sodiu) de faza organică (ce conţine acizi graşi). Sulfatul de sodiu din soluţie provine din operaţia de scindare a cleiului de săpun cu acid sulfuric. Actualmente, volumul soluţiei reziduale este de circa 1 m^3/t acizi graşi, care nu se valorifică decît în parte în mod necorespunzător, pentru spargerea emulsiilor, după care însă intră în circuitul soluţiei reziduale.

Prin analiza amănunţită a acestei soluţii reziduale s-au găsit următorii componenţi:

282 g Na_2SO_4/l	0,038 g Al/l
0,294 g Mn/l	10^{-3}—10^{-4} Cu, Ni, Cr, Ti, Si g/l;
0,114 g Fe/l	*p*H=4—aciditatea soluţiei datorîndu-se numai acizilor organici solviţi;
0,039 g Ca/l	lipsă compuşi carboxilici.
0,098 g Mg/l	

Acizii organici sînt prezenţi în soluţie în cantitate de 33,5 g/l, ei fiind constituiţi din:

acizi monocarboxilici	*acizi dicarboxilici*
oenantic 0,005% g/v	sebacic 0,01% g/v
capronic 0,01% g/v	acelaic 0,05% g/v
izovalerianic 0,007% g/v	pimelic 0,18% g/v
butiric 0,009% g/v	adipic 0,2% g/v
izobutiric 0,003% g/v	glutaric 0,6% g/v
propionic 0,008% g/v	succinic 0,4% g/v
formic + acetic 0,05% g/v	malonic 0,85% g/v
	oxalic 0,8% g/v.

Din aceste date rezultă că soluţia reziduală conţine circa 300 g Na_2SO_4/l, impurităţile importante fiind: acizi organici circa 12%, mangan 0,1% şi fier 0,04%, raportate la cantitatea de sulfat de sodiu.

3. La fabricarea etilmercaptanului necesar pentru odorizarea gazelor combustibile, Na_2SO_4 apare ca produs rezidual în soluţie sau suspensie din două faze ale fluxului tehnologic, şi anume:

— de la faza de neutralizare a monoesterului acid ($C_2H_5SO_4H$) cu carbonat de sodiu, sub formă solidă, ce reprezintă circa 4,4 t Na_2SO_4/t de etilmercaptan, conținînd și 2—3% monoester sodat. Soluția care se obține prin dizolvarea acestui reziduu conține circa 244 g Na_2SO_4/l;

— de la tratarea monoesterului sodat cu NaHS și distilarea etilmercaptanului rezultat, se separă o soluție neagră-verzuie, ce conține 282 g Na_2SO_4/l, pe lîngă 2—3 g Fe/l rezultat din corodarea instalației, și 53 g Na_2S/l, pe lîngă 70,6 g NaHS/l, ce reprezintă excesul de Na_2S introdus în reacție. În total, de la instalația de etilmercaptan rezultă circa 30 m^3 soluție reziduală/t de etilmercaptan, ce are un conținut mediu de 264 g Na_2SO_4/l, 17 g Na_2S/l și 20 g NaHS/l, pe lîngă reziduul de fier; pierderea de Na_2SO_4 este de 8,08 t/t etilmercaptan. Caracteristica acestei soluții reziduale este saturarea în Na_2SO_4, care permite diluarea soluției în așa fel încît să se obțină prin cristalizare $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ și o soluție-mumă, care să conțină tot excesul de NaHS și Na_2S. Alcalinitatea avansată a soluției avantajează separarea totală a fierului din soluție, astfel încît soluția reziduală să fie lipsită de fier, fapt ce permite obținerea unui sulfat de sodiu lipsit de fier.

Rezultatele încercărilor de valorificare a Na_2SO_4 din soluțiile reziduale

După cum s-a arătat anterior, valorificarea produselor utile din soluțiile reziduale are un caracter specific fiecărei soluții în parte, deși metodele de lucru pot fi asemănătoare. În special diluția apelor reziduale este un element principal, care hotărăște rentabilitatea valorificării, iar natura impurităților determină operațiile necesare pentru purificare, precum și calitatea produsului finit.

Din analizele soluțiilor reziduale arătate rezultă că soluțiile provenite de la fabricarea β-naftolului și a acizilor grași prezintă o caracteristică comună — existența în soluție a unor substanțe organice alături de un conținut ridicat de săruri (sulfat de sodiu și sulfit de sodiu). Cunoscînd că produșii organici din soluțiile apoase se pot îndepărta cu greutate, prin schimbarea *p*H-ului, oxidare, precipitare sub formă de săruri sau prin absorbție pe medii corespunzătoare, s-au încercat totuși aceste variante în vederea purificării soluțiilor. În plus, la soluția reziduală de la fabricarea acizilor grași cu ioni de mangan și fier se impune și separarea eventuală a acestora pentru obținerea unui produs de calitate superioară.

Prin schimbarea *p*H-ului soluției reziduale nu s-a reușit să se îndepărteze substanțele organice, deoarece acestea nu dau săruri insolubile. Utilizarea $Ca(OH)_2$ sau $Mg(OH)_2$ prezintă dezavantajul pierderilor mari de sulfați în precipitat, fără a se asigura purificarea soluției. Aceeași situație o prezintă și produșii organici din soluția de la β-naftol. În schimb, ridicarea *p*H-ului a dus, în cazul soluțiilor reziduale de la acizii grași, la precipitarea Fe (pînă la *p*H=8) sau a Fe și Mn (pînă la *p*H=11), cînd conținutul acestor ioni a scăzut pentru Fe la 10^{-3} și pentru Mn la sub 10^{-5}.

Oxidarea soluțiilor nu a dat rezultate satisfăcătoare în ceea ce privește separarea substanțelor organice.

Încercările de adsorbție efectuate pe diatomită (indigenă și străină), pămînt decolorant, serpentină calcinată și cărbune activ (CF_1) au arătat că adsorbția se face numai parțial, realizîndu-se o scădere a substanțelor organice (determinate ca cifră de permanganat de potasiu sau ca pierdere de calcinare) de 10—20%, rezultatele cele mai bune obținîndu-se la adsorbția pe cărbune activ.

În cazul special al soluțiilor cu sulfit de sodiu provenite de la β-naftol, mai apărea posibilitatea separării acestuia prin cristalizare, metodă experimentată de colectivul fabricii « Colorom ». Sulfitul de sodiu obținut prin cristalizare repetată conține, pe lîngă sulfat de sodiu, și substanțe organice, din care cauză necesită o purificare ulterioară; în același timp soluția-mumă rămasă conține sulfit de sodiu, pe lîngă sulfat de sodiu și substanțe organice, lucru ce arată că prin acest procedeu nu s-a dat o rezolvare pentru valorificarea totală. În același timp, procedeul este greoi și costisitor. Încercările făcute de colectivul fabricii SIN—București pentru separarea Na_2SO_4 prin concentrarea soluțiilor reziduale și cristalizarea prin răcire nu au dus la rezultate satisfăcătoare, metoda neprezentînd avantaje economice.

În cazul soluțiilor sulfatice de la etilmercaptan, prezența în soluție a excesului de Na_2S și NaHS a impus de la început separarea prin cristalizare a $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ în vederea valorificării acestora. În același timp, printr-o filtrare anterioară a soluției se poate separa cu ușurință Fe și $Fe(OH)_3$, care se realizează prin filtrare pe pînză de filtru de bumbac după un adaos de circa 3 kg sulfat de aluminiu/m^3 soluție, adaosul fiind sub formă de soluție 5%; adaosul de sulfat de aluminiu asigură coagularea precipitatului de $Fe(OH)_3$, filtrarea decurgînd în bune condiții cu o viteză de filtrare de 5m^3/h.m^2. Soluția ca atare, fără adaos de sulfat de aluminiu, se filtrează cu o viteză de 0,07 m^3/h. m^2. Soluția filtrată are un conținut în Fe sub 10^{-5}. Prin cristalizarea $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, răcind soluția între 0—2°C în aparate cu solă, se separă o soluție-mumă ce conține 16,7 g Na_2SO_4/l, 9,45 g Na_2S/l și 9,08 g/NaHS/l, care reprezintă tot excesul de Na_2S adăugat la reacția de fomare a etilmercaptanului; în acest fel se asigură valorificarea celor 70% în Na_2S exces, care în condițiile actuale se pierd. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, separat prin filtrare, reține o cantitate mică de etilmercaptan (sub 1%), care se separă printr-o spălare cu apă rece. Produsul astfel purificat conține însă apa de cristalizare corespunzătoare, care se îndepărtează prin anhidrizare, cînd se elimină și cantitățile mici de etilmercaptan ce aderă pe cristale.

Deoarece, în urma încercărilor arătate, nu s-a reușit separarea produșilor organici din soluțiile reziduale de la fabricarea β-naftolului și acizilor grași, a fost căutată adoptarea unui procedeu cît mai simplu care să permită eliminarea apei, cu sau fără îndepărtarea prin antrenare a substanțelor organice. Prin acest procedeu se poate obține un produs care, conținînd substanțe organice, poate fi utilizat ca materie primă la fabricarea sulfurii de sodiu.

Dintre procedeele de eliminare a apei au fost luate în considerație evaporarea cu arzător scufundat și atomizarea, prima pentru randamentul termic ridicat, iar a doua pentru simplitatea procesului și pentru obținerea directă a unui sulfat de sodiu anhidru.

În cadrul ICECHIM s-a urmărit evaporarea apei cu arzător scufundat atît din soluții cît și din cristalele de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, stabilindu-se condițiile optime

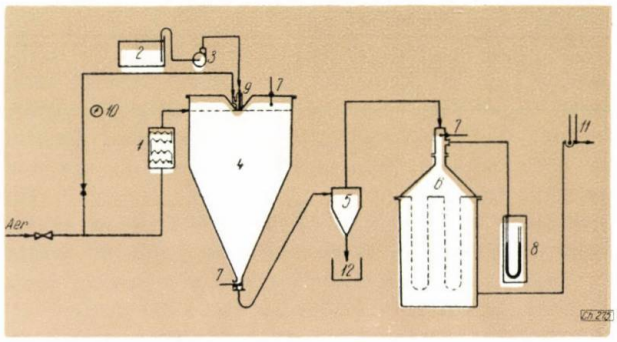


Fig. 1. Instalația folosită la prelucrarea prin atomizare a soluției reziduale:
1 — baterie de rezistență; *2* — vas de alimentare; *3* — pompă; *4* — atomizor; *5* — ciclon; *6* — filtru cu saci; *7* — termometre; *8* — manometru; *9* — duză; *10* — manometru; *11* — psihrometru; *12* — vas de colectare.

de lucru. Încercările în fază semiindustrială, în colaborare cu uzinele « Petru Poni », au stabilit parametrii optimi și randamentul termic, precum și calitatea produsului obținut rezultat de la o soluție de sulfat de sodiu.

În cazul soluțiilor reziduale, metoda evaporării cu arzător scufundat este avantajoasă sub aspectul randamentului termic, însă prezintă dezavantajul că necesită o fază suplimentară de uscare a produsului, care are o umiditate de 15—20%, substanțele organice nefiind antrenate prin evaporarea apei.

Procesul de evaporare a apei din soluțiile reziduale prin atomizare a fost adoptat prin analogie cu alte industrii, avînd în vedere simplitatea procesului, deși randamentul termic realizat este de circa 45%.

Instalația utilizată, redată schematic în figura 1, se compune din atomizorul propriu-zis *4*, în care soluția este pulverizată prin duza *9*, ea fiind transportată din vasul de alimentare *2*, cu ajutorul unei pompe cu roți dințate *3*. De la o suflantă (care nu se vede în figură), aerul trece printr-un sistem de încălzire electrică *1*, pentru a intra cald în atomizor; o parte din aer intră în duza *9*, cu o presiune de circa 0,7 at, pentru a produce pulverizarea soluției. Curentul de gaze (aer, vapori de apă, produși volatili și particulele de sulfat de sodiu rezultate în urma procesului de evaporare) trece în ciclonul separator *5*, în care se separă praful de Na_2SO_4, care se adună în vasul de depozitare *12*; curentul de gaze trece într-un filtru cu saci *6*, după care iese în atmosferă complet desprăfuit. Volumul atomizorului este de 0,38 m^3; debitul de aer cu care s-a lucrat a fost de 120 Nm^3/h, el fiind încălzit la o temperatură de 200—210°C. În cadrul încercărilor s-a folosit duza *9*, de tipul duzelor bifluide, redată în figura 2, în care soluția intră printr-o conductă centrală cu diametrul de 5 mm, iar aerul intră tangențial în spațiul exterior conductei de lichid. Alegerea acestei duze s-a făcut ținînd seamă că se lucrează cu o soluție incrustantă fără suspensie solidă. Această duză este robustă, fără piese în mișcare și care se poate curăța cu ușurință în cazul unei eventuale înfundări. Totodată, duza prezintă avantajul unei reglări simple a pulverizării. Pentru evitarea depunerilor de cruste la ieșirea din duză, corpul acesteia a fost astfel prelucrat ca să prezinte muchii ascuțite, încît eventualele picături depuse să nu întîlnească o suprafață de depunere, ci o muchie de pe care picăturile depuse pot fi antrenate cu ușurință de curentul de aer. Jetul format la pulverizare are forma unui con, al cărui vîrf este în duză, înălțimea conului fiind cu atît mai mică cu cît distanța δ, cu care canalul de soluție depășește canalul de aer, este mai mică. Dacă canalul de soluție este situat mai în interior, apare posibilitatea ca picăturile de lichid să se depună pe marginea canalului de aer, formîndu-se încrustări ale acesteia. Micșorîndu-se distanța δ, se mărește diametrul conului, ceea ce are ca rezultat proiectarea picăturilor direct pe pereții atomizorului, materialul depunîndu-se pe aceștia, în loc să ia drumul normal cu curentul de gaze. Materialul astfel proiectat pe pereți nu are posibilitatea să se « usuce » bine (apa nu are timpul necesar să se evapore toată, din cauza drumului scurt parcurs) și particulele mai umede se aglomerează și aderă la pereții atomizorului. De aceea este indicat a se lucra cu un con al jetului cu înălțimea mai mare și baza mai mică, pentru ca picăturile fine de ceață să stea un timp cît mai lung în contact cu aerul cald, favorizînd astfel condițiile optime de evaporare, și micșorînd depunerile pe pereții atomizorului. În lucrările efectuate, diametrul jetului a variat între 0,6 și 0,8 m.

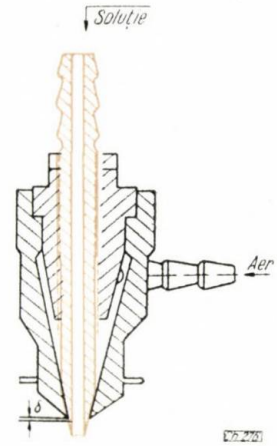


Fig. 2. Duza de pulverizare.

Principiul atomizării se bazează pe suprafața enormă de evaporare (suprafața picăturilor), care este cu atît mai mare cu cît diametrul picăturilor este mai mic, acesta fiind determinat de presiunea aerului cu care se face pulverizarea. Picăturile sînt cu atît mai fine cu cît presiunea aerului la duză crește. Creșterea presiunii peste 0,7 at nu mai influențează

pulverizarea, însă deformează conul de pulverizare, avînd loc depunerea picăturilor pe pereții atomizorului. În urma încercărilor s-a găsit că raportul aer/lichid este optim la 3 m^3 aer/kg apă, care la un debit mediu de 2 l soluție/h creează o încărcare a duzei de 1,02 l apă/h. cm (raportat la perimetrul duzei). Debitul optim de soluție reziduală pentru asigurarea unei uscări eficiente a materialului la un debit de 315 Nm^3/h. m^3 atomizor este de circa 2 l soluție/h la o temperatură de circa 200°C; aceasta reprezintă o încărcare de 4,7 kg apă/h. m^3 atomizor. În aceste condiții, raportul volum aer/kg apă evaporată este de circa 80 Nm^3/kg apă evaporată.

În general, la încărcarea de circa 4 kg apă/h și m^3 atomizor, uscarea se produce în bune condiții, fără inscrustații pe pereții atomizorului, depunerea pe pereți fiind de circa 5%. Antrenarea de produs solid la filtrul cu saci a fost de ordinul 7%, astfel că randamentul de recuperare a sulfatului de sodiu este de 93%.

Umiditatea produsului rezultat în aceste condiții este sub 2% H_2O.

Utilizarea evaporării apei prin atomizare se poate aplica atît direct la soluțiile reziduale, concentrate în săruri, cum sînt cele de la fabricarea β-naftolului și acizilor grași, cît și la soluția de sulfat de sodiu obținută prin dizolvarea $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ rezultat din soluția reziduală de la fabricarea etilmercaptanului. În toate cazurile, modul de lucru este același, produsul rezultat prezentîndu-se ca un praf neaglomerabil, cu dimensiuni de 1,5—5 μ.

În general, în cazul acestor soluții cantitatea de apă evaporată este de ordinul 5—6 t/t produs finit, care asigură realizarea unui preț de evaporare convenabil, în condițiile randamentului termic asigurat de atomizor.

Caracterizarea produsului finit recuperat

În urma lucrărilor de valorificare arătate, datorită caracteristicilor diferite ale soluțiilor reziduale supuse prelucrării, au rezultat, prin atomizarea directă sau atomizarea subprodusului rezultat ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ din soluțiile reziduale de la etilmercaptan), produse diferite în ceea ce privește puritatea.

Astfel, sulfatul de sodiu rezultat prin atomizarea directă a soluției reziduale de la fabricarea β-naftolului, datorită conținutului ridicat de substanțe organice, prezintă caracterul unui produs tehnic cu următoarea compoziție chimică:

H_2O	1,5 %	Fe	0,05%
PC	17,03%	insolubile în apă	—
Na_2SO_4	69,3 %	H_2SO_4 liber	—
$NaHSO_3$	12,12%		

Datorită caracterului complex al substanțelor organice existente în soluția reziduală (sarea de sodiu a acidului β-naftalinsulfonic și α-naftalinsulfonic, β-naftol, sulfone, produși de rezinificare, acizi disulfonici etc.), conținutul în substanțe organice a fost determinat ca pierdere la calcinare. Substanțele organice se găsesc dispersate în stare foarte fină în masa de sulfat-sulfit de sodiu și determină ca acest produs să fie o materie primă de calitate pentru fabricarea sulfurii de sodiu, ele acționînd ca un material reducător și micșorînd în acest fel consumul de cocs.

În același timp, din lucrările executate de ICECHIM, în anii precedenți, la secția de sulfură de sodiu de la Baia-Mare, s-a dovedit avantajul dispersiei substanței reducătoare în masa de sulfat de sodiu, care asigură creșterea randamentului de reducere cu 10—15%.

Sulfatul de sodiu, obținut din soluția reziduală ca atare de la fabricarea acizilor grași, corespunde calității întîi, prevăzută de STAS 2126-59, avînd un conținut de:

H_2O	2,5%	Fe	0,045%
Substanțe organice	2,3%	H_2SO_4	—
Na_2SO_4	95,0%	NaCl	—
Mn	0,1%	insolubile în apă	—

Acest sulfat de sodiu satisface cerințele industriei de celuloză și constituie realizarea unui produs necesar industriei noastre.

Încercările de a obține un produs de calitate corespunzătoare industriei de detergenți (conținut de Fe de 50 p.p.m.) nu au dat rezultatele scontate, deoarece îndepărtarea Fe (prin precipitare la ridicarea *p*H-ului soluției prin adaos de sodă) duce totodată la neutralizarea acizilor organici prezenți, care trec în săruri de sodiu stabile, ce se descompun numai la temperaturi mult mai ridicate. Ca atare, sărurile de sodiu ale acizilor grași rămîn în produs, scăzînd conținutul în sulfat de sodiu. Astfel, din soluția reziduală neutralizată pînă la *p*H=7 (pentru precipitarea Fe și îndepărtarea lui prin filtrare) se obține un produs care conține:

Na_2SO_4	87,2 %	Mn	0,064%
Fe	0,008%	substanțe organice	9,6 %

Din soluția reziduală tratată cu sodă pînă la *p*H=11,5 pentru purificare înaintată (și cu îndepărtarea Mn) s-a obținut un produs care conține:

Na_2SO_4	83,0 %	Mn	sub 10^{-5}%
Fe	0,003%	substanțe organice	15,5 %

Produsele astfel obținute prin purificare sînt totuși necorespunzătoare pentru industria detergenților, deoarece conținutul în sulfat de sodiu este foarte scăzut, datorită prezenței substanțelor organice sub formă de săruri de sodiu, deși conținutul în Fe și Mn satisface condițiile impuse.

Sulfatul de sodiu anhidru obținut prin atomizarea soluției rezultate din dizolvarea sulfatului de sodiu cristalizat, separat din soluția reziduală de la fabricarea etilmercaptanului, se prezintă în schimb ca un praf alb, cu o puritate avansată, și anume:

Na_2SO_4	99,0%	PC	0,85%
Fe	sub 10^{-5}%	insolubile în apă	—

Acest produs este superior calității superioare de sulfat de sodiu prevăzută de STAS 2126-59; avînd un conținut foarte redus în fier, el poate fi utilizat la condiționarea detergenților, care este foarte avantajoasă și sub aspect local, deoarece acest produs se poate fabrica în cadrul aceleiași întreprinderi — Uzina petrochimică nr. 2 — Ploiești.

Considerații economice

Prin valorificarea soluțiilor reziduale cu conținut de sulfat de sodiu utilizîndu-se metoda arătată, s-au obținut produse necesare industriei, care, datorită tehnologiei simple, au un preț de cost mult mai scăzut decît prețul actual de catalog.

Astfel, în cazul soluției reziduale (rezultată din unirea celor două soluții reziduale tehnologice) de la fabricarea β-naftolului se obține un sulfat de sodiu tehnic, care prezintă avantaje deosebite ca materie primă pentru fabricarea sulfurii de sodiu, datorită conținutului ridicat în substanțe organice (17%), fin dispersate în masa de sulfat de sodiu. Prezența acestor substanțe organice permite ca la fabricarea sulfurii de sodiu consumul de cocs (necesar reducerii) să se reducă la aproape jumătate, realizîndu-se o economie de circa 130 lei/t de Na_2SO_4. Adoptarea fluxului tehnologic simplu, avantajos din punct de vedere tehnic, a permis obținerea produsului finit într-o singură fază de fabricație, realizîndu-se un preț de cost ce reprezintă 80% din prețul de cost al sulfatului de sodiu calitatea a III-a, conform STAS 2126-59.

În cazul soluției reziduale de la fabricarea acizilor grași, în urma atomizării directe a soluției fără nici o purificare prealabilă, s-a obținut, după cum s-a arătat, un sulfat de sodiu corespunzător industriei de celuloză, respectiv calității I, conform STAS. Prețul de cost al acestui produs reprezintă 60% față de prețul de catalog al calității corespunzătoare, valorificarea permițînd obținerea unei producții de o tonă de sulfat de sodiu la fiecare tonă de acizi grași fabricați.

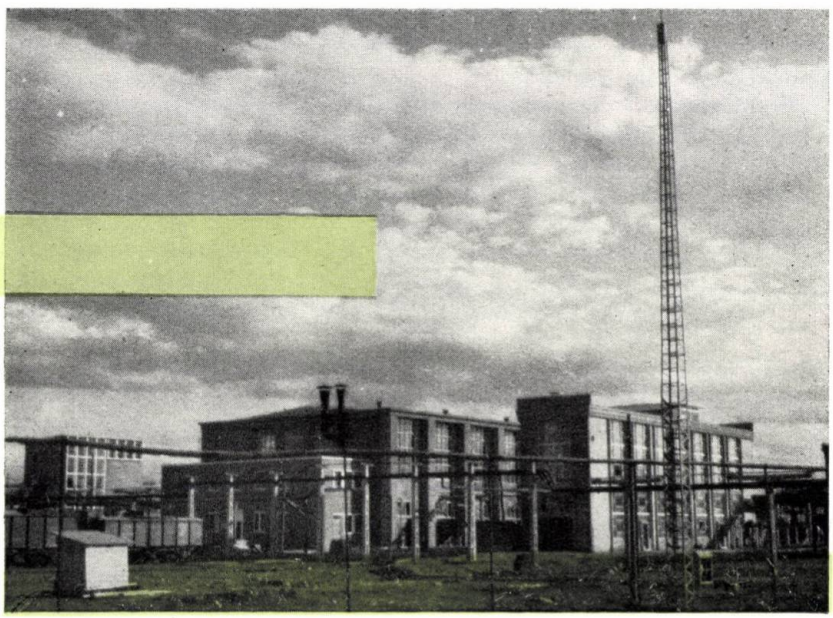
În cadrul fabricației etilmercaptanului, prin separarea $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ din soluția reziduală, se asigură în primul rînd, prin recircularea soluției ce conține Na_2S și NaHS, valorificarea celor 70% sulfură de sodiu introdusă în exces, ce reprezintă o reducere cu 23% a prețului de cost al unei tone de etilmercaptan. În același timp, sulfatul de sodiu rezultat prin atomizare, cu un conținut de 99% Na_2SO_4 și sub 10^{-5} Fe, corespunde atît cerințelor fabricilor de celuloză cît și cerințelor exigente de la condiționarea detergenților. Prețul de cost al acestui sulfat de sodiu este de numai 53% din prețul de catalog al calității superioare de sulfat de sodiu prevăzute de STAS.

Astfel, prin tehnologia simplă arătată s-au stabilit condițiile de recuperare a sulfatului de sodiu din soluțiile reziduale, de la trei fabricații din țara noastră, asigurîndu-se totodată obținerea unor produse corespunzătoare calitativ, la prețuri de cost inferioare prețurilor de catalog.

Prin aceste valorificări, care necesită investiții minore, se poate realiza, pe lîngă valorificarea unor soluții reziduale, și asigurarea unei părți din necesarul de sulfat de sodiu al industriei noastre.

Bibliografie

1. Pozin, M. E. Tehnologia sărurilor minerale. Editura tehnică, 1953.
2. Gorbanev, A. și Nicolina, V. Sulfatul de sodiu, Moscova, 1954.
3. Makarov, S. T. și Itkina, L. I. Metode industriale pentru deshidratarea mirabilitului, Moscova, 1954.
4. Comings, E. W. Deshidratarea sulfatului de sodiu în atomizor. În: Genie chimique, nr. 2, februarie 1958, p. 62.
5. Lain, Mc. H. A. și Comings, E. W. Uscarea sulfatului de sodiu apos în uscător-atomizor cu jet. În: Chem. Eng. Progress, 53, nr. 5, iunie 1957, p. 6.
6. *** Procedeu pentru fabricarea sulfatului de sodiu anhidru. În: Chim. et Ind. 75, nr. 2, februarie, 1956, p. 309. Pat. Franc. 1.086.661.
7. Douglas, K. W. și Anderson, C. O. Arzătorul scufundat și aplicarea sa la producerea sulfatului de sodiu. În: Chem. Met. Eng. 48, nr. 5, mai 1941, p. 135–137.
8. Lesniewicz, L., Piskorski, J., Ziajke, J. și Porowski, J. Experimentarea pe scară industrială a deshidratării sulfatului de sodiu cu folosirea arzătorului scufundat. În: Przem. Chem. XIII, 36, nr. 12, decembrie 1957, p. 717–720.
9. Schippel, H. V. Uscarea prin atomizare a leșiei sulfitice reziduale, în prealabil concentrată cu ajutorul gazelor de ardere dintr-un cuptor de încălzire. În: Chim. et Ind. 83, nr. 6, iunie, 1960, p. 924.
10. *** Regenerarea cărbunelui activat folosit la purificarea prin absorbție a apelor reziduale din industria coloranților. În: Him. Prom. nr. 4, aprilie 1954, p. 46–49 și Industria chimică – extrase, nr. 6, iunie 1959, p. 43–48.



Uzinele chimice Turda.

Compounduri rigide din policlorură de vinil cu cauciuc butadien acrilo-nitrilic

T. Boiangiu și N. Goldenberg

Compoundurile rigide de PCV au căpătat în ultimii ani o utilizare din ce în ce mai largă în fabricarea de conducte, plăci, confecții de utilaje etc. Posibilitățile de folosire a acestor produse sînt însă limitate, între altele, și de faptul că aceste compounduri prezintă la temperaturi coborîte o fragilitate destul de pronunțată. Din această cauză îmbunătățirea rezistenței la șoc a compoundurilor rigide de PCV a constituit obiectul a numeroase studii.

Dintre soluțiile care în practică au prezentat o eficacitate satisfăcătoare, fără a modifica în mod sensibil prețul de cost al produselor, trebuie menționată în primul rînd compoundarea PCV cu cauciuc butadien acrilo-nitrilic. Această soluție mai prezintă avantajul că poate fi aplicată în cadrul unor tehnologii uzuale, pe utilaje existente în multe uzine, fapt care a permis trecerea ei pe scară industrială [1, 2].

Compoundarea PCV cu cauciucul butadien acrilo-nitrilic este legată de o bună compatibilitate a celor doi polimeri. Cu toate că produsele obținute pe această bază sînt fabricate azi pe scară industrială, natura legăturilor dintre cei doi polimeri nu are încă o explicație certă.

Au fost emise diverse ipoteze legate de structura chimică a polimerilor [2], polaritatea moleculelor [3, 4], capacitatea de dizolvare [5], existența unor punți de hidrogen [8] etc., fără ca vreuna dintre ele să se fi impus ca certă.

Practic, adaosurile de cauciuc butadien acrilo-nitrilic la PCV lucrează ca un elastifiant, modificîndu-i proprietățile fizico-mecanice și tehnologice.

Compoundurile de PCV cu cauciuc butadien acrilo-nitrilic prezintă următoarele diferențe specifice față de PCV rigidă prelucrată normal:

— modulul de elasticitate inferior;

— rezistența la șoc sporită, inclusiv la temperaturi scăzute;

— limita de curgere superioară la tracțiune inferioară;

— temperatura de înmuiere și de prelucrare inferioară.

În cadrul lucrării efectuate a fost urmărită stabilirea unor condiții care să ducă la creșterea rezistenței la șoc limitînd, pe cît posibil, scăderea celorlalte caracteristici.

Experiențele s-au efectuat folosind PCV polimerizată în suspensie, cu valoarea $K \approx 70$, produsă de Uzinele chimice Turda. Pentru stabilizare și lubrifiere s-a folosit un amestec de stearat de calciu, stearat de plumb și stearină. Pentru compoundare s-au folosit cauciucuri butadien acrilo-nitrilice cu conținut de 32, respectiv 40% acrilo-nitril.

Drept antioxidant pentru cauciuc s-a folosit aldol α-naftilamină în proporție de 0,5%.

Compoundarea a avut următoarele faze:

1. Plastifierea cauciucului în prezența antioxidantului (pe valț la rece).

2. Gelifierea PCV cu stabilizatori și lubrifianți.

3. Compoundarea celor doi polimeri prin adăugarea cauciucului plastifiat anterior la PCV gelifiată.

Caracteristicile produsului finit depind în mare măsură de durata celor trei faze de prelucrare.

Tabela 1

INFLUENȚA TIMPULUI DE VĂLȚUIRE A COMPOUNDULUI DIN 90 p PCV – 10 p CAUCIUC BUTADIEN ACRILO-NITRILIC

Compound numărul	Timpul de vălțuire, min			Limita superioară de curgere, kgf/cm²	Alungirea la rupere, %	Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²				Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate kgf.cm/cm²				Rezistența la încovoiere statică, kgf/cm²	Modulul de elasticitate la încovoiere, E, kgf/cm²	Duritatea cu bilă 10''/60''	Temperatura de deformare Vicat, °C
	plastifiere cauciuc	PCV	PCV și cauciuc acrilo-nitrilic			20°C	0°C	−10°C	−20°C	20°C	0°C	−10°C	−20°C				
1	5	5	5	352	50	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	38,5	4,7	5,4	6	580	13 700	815/690	75
2	5	10	5	316	54	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	4 F.R. [5]	5 F.R. [5]	43	10,1	7,1	6,4	580	14 000	815/690	77
3	5	20	5	345	53	5F. R. [5]	4 F.R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	40	9,6	6,8	5,5	630	19 000	860/725	78
4	5	5	10	350	67	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	46	8,2	5,2	4,3	640	18 600	815/690	73
5	5	5	20	440	47	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	4 F.R. [5]	5 F.R. [5]	31	8,7	3,9	3,8	685	22 000	860/760	81
6	5	5	30	457	12,4	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	2 F.R. [5]	30	3,7	3,3	2,3	750	28 700	1 025/885	80
7	5	5	40	475	18,4	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	4 F.R. [5]	1 F.R. [5]	4,6	2,2	2,2	1,1	890	32 500	1 100/965	79
8	5	10	10	390	58	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	46	10,7	6	4,1	690	22 500	910/795	79
9	5	10	20	370	65	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	47	7,9	7,4	4,2	660	19 600	840/710	78
10	5	20	10	355	54	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	4 F.R. [5]	3 F.R. [5]	36	9,7	6,4	5,5	620	17 000	860/725	78
11	5	20	20	355	50	5F. R. [5]	5 F.R. [5]	5 F.R. [5]	4 F.R. [5]	39	9,3	6,2	4,1	610	17 100	815/690	78

Datele prezentate în tabela 1 arată că, păstrînd constantă durata de plastifiere a cauciucului butadien acrilo-nitrilic (în 5 min se obține o plastifiere avansată), caracteristicile fizico-mecanice se îmbunătățesc prin prelungirea duratei de compoundare a PCV cu cauciucul butadien acrilo-nitrilic, timpul de gelifiere a PCV rămînînd constant (5 min) (compoundurile *4—7*).

Creșterea limitei superioare de curgere, ca și a modulului de elasticitate la încovoiere, care exprimă în general omogenitatea masei compoundate (fig. 1), arată că principalul progres se înregistrează în prima perioadă.

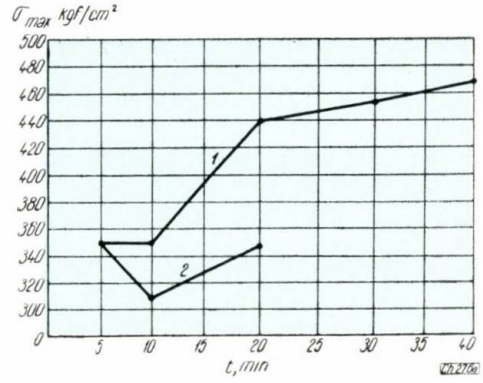


Fig. 1. Variația limitei de curgere la tracțiune (σ_{max}) în funcție de timpul de înălțime pentru:
1 — PCV destinată compoundului; *2* — compound PCV — cauciuc acrilo-nitrilic.

Creșterea duratei de gelifiere a PCV (compoundurile *1—3*) dă caracteristici inferioare. Aceste rezultate arată că la temperatura de compoundare (~ 160°C) compatibilitatea celor doi polimeri este bine delimitată de timpul de gelifiere a PCV.

Compoundurile *3* și *11*, la care durata gelifierii PCV este aceeași, prezintă caracteristici foarte apropiate, deși timpul de compoundare total al celor doi polimeri este de 4 ori mai lung.

Compoundul *7* are caracteristici mecanice superioare compoundului *11*, deși durata totală de prelucrare a ambelor este foarte apropiată. Aceste constatări dovedesc că o gelifiere avansată a PCV reduce compatibilitatea sa cu cauciucul butadien acrilo-nitrilic. Aceste rezultate sprijină ipoteza exprimată de R e e d [5], după care compoundarea ar fi în principal un proces de dizolvare.

Influența componentelor asupra caracteristicilor compoundurilor

1. Variația conținutului de elastomer în compoundul de PCV modifică în mod sensibil proprietățile produsului finit. Luînd ca etalon un compound rigid normal de PCV și executînd amestecuri cu un conținut de 5, 10 și 15% cauciuc butadien acrilo-nitrilic, s-au obținut materiale ale căror caracteristici sînt prezentate în tabela 2.

Creșterea conținutului de cauciuc butadien acrilo-nitrilic este însoțită de o scădere a limitei superioare de curgere la tracțiune și a temperaturii de deformare Vicat (fig. 2).

În același timp se obține o îmbunătățire a rezistenței la șoc atît la temperatura ambiantă cît și la 0°C (fig. 3).

Din punct de vedere practic, îmbunătățirea rezistenței la șoc apare limitată la primele două caracteristici, de asemenea importante, la un conținut de cauciuc de 5—10%. Această concluzie confirmă unele date din literatura de specialitate [2, 9] asupra acestui aspect al problemei.

2. Compatibilitatea cauciucului butadien acrilo-nitrilic este dependentă și de conținutul de acrilo-nitril al cauciucului. Astfel, două compounduri similare, în care cauciucul conținut cuprinde 32 și, respectiv, 40% acrilo-nitril, prezintă caracteristici simțitor diferite (tabela 3). Se constată o creștere

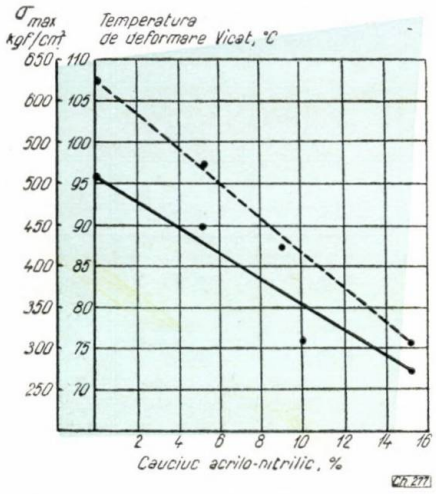


Fig. 2. Variaţia limitei superioare de curgere (σ_{max}) şi a temperaturii de deformare Vicat în funcţie de conţinutul de cauciuc acrilo-nitrilic în compound:
— temperatura de deformare Vicat; ---- σ_{max}.

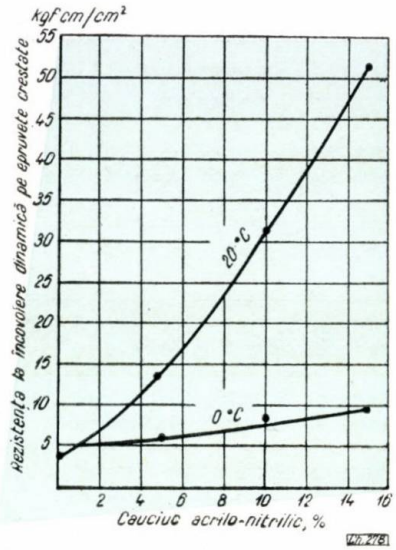


Fig. 3. Variaţia temperaturii la încovoiere dinamică pe epruvete crestate în funcţie de conţinutul de cauciuc acrilo-nitrilic al compoundului.

Tabela 2

COMPARAŢIE ÎNTRE COMPOUNDURI DE PCV – CAUCIUC BUTADIEN ACRILO-NITRILIC CU DIFERITE PROCENTE DE CAUCIUC

Caracteristici	Metoda de încercare	Temperatura de încercare, °C	PCV normală	Compounduri de PCV – cauciuc butadien acrilo-nitrilic cu % cauciuc		
				5	10	15
Limita superioară de curgere, kgf/cm²	Epruvete ISO; *h* aprox. = 1 mm; viteza 100 mm/min	20	570	491	440	303
Alungirea la rupere, %	Epruvete ISO; *h* aprox. = 1 mm; viteza 100 mm/min	20	15	27	47	88
Rezistenţa la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	20	F.R. *	F.R.	F.R.	F.R.
Rezistenţa la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	0	F.R.	F.R.	F.R.	F.R.
Rezistenţa la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	−10	2 F.R. – 19,3	F.R.	F.R.	F.R.
Rezistenţa la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	−20	1 F.R. – 31	2 F.R. – 37,5	F.R.	4 F.R. – 22
Rezistenţa la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	20	1,7	14,2	31	51,6
Rezistenţa la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	0	1,2	5,3	8,7	9,3
Rezistenţa la încovoiere statică, *r*, kgf/cm²	STAS 5874-58	20	1 050	995	685	570
Modulul de elasticitate la încovoiere, kgf/cm²	STAS 5874-58	20	39 700	37 000	22 000	12 400
Duritatea cu bilă 10''/60'', kgf/cm²	STAS 5871-58	20	1 180/110	1 100/995	860/760	710/580
Temperatura de deformare Vicat, °C	VDE 0302/III.43	—	96	90	81	74

* F. R. – fără rupere (din 10 epruvete de 50×6×4 mm, lovite cu un ciocan de 40 kgf/cm², nici una nu s-a rupt).

Tabela 3

Caracteristici	Metoda de încercare	Temperatura de încercare, °C	Compound de PCV rigidă	Compound de PCV – cauciuc acrilo-nitrilic cu cauciuc avînd acrilo-nitril, %	
				32	40
Limita superioară de curgere, kgf/cm²	Epruvete ISO; $h=1$ mm; viteza 100 mm/min	20	570	440	650
Alungirea la rupere, %	Epruvete ISO; $h=1$ mm; viteza 100 mm/min	20	15	47	8,5
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	20	F.R. *	F.R.	F.R.
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	0	F.R.	F.R.	F.R.
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	−10	2 F.R. − 19,3	F.R.	2 F.R. [5]
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	−20	1 F.R. − 31	F.R.	–
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	20	1,7	31	2,6
		0	1,2	8,7	2,1
Rezistența la încovoiere statică, kgf/cm²	STAS 5874-58	20	1 050	685	1 220
Modulul de elasticitate la încovoiere, kgf/cm²	STAS 5874-58	20	39 700	22 000	49 750
Duritatea cu bilă 10″/60″ kgf/cm²	STAS 5871-58	20	1 180/1 100	860/760	1 180/1 100
Temperatura de deformare Vicat, °C	VDE 0302 III.43	–	96	81	79

* F. R. – fără rupere (din 10 epruvete de 50×6×4 mm, lovite cu un ciocan de 40 kgf/cm², nici una nu s-a rupt).

pronunțată a modulului de elasticitate la încovoiere la compoundul de cauciuc cu 40% grupe acrilo-nitrilice, cu mult peste valorile uzuale ale PCV rigidă normal. În paralel, la acest compound, crește limita superioară de curgere la tracțiune și scade alungirea

Această compatibilitate superioară, datorită unor legături intermoleculare mai puternice, ar explica atît caracteristicile menționate anterior cît și rezistența coborîtă la șoc, dat fiind că rezistența la șoc depinde de mobilitatea moleculelor.

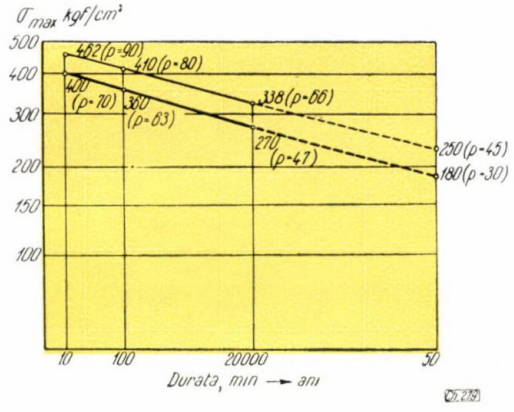


Fig. 4. Curba ISO pentru tuburi din PCV rigidă în comparație cu tuburi din PCV–cauciuc acrilo-nitrilic cu diametrul 18×1,2 mm, tip G, 10 kgf/cm²:
— tuburi din PCV; —— tuburi din PCV–cauciuc acrilo-nitrilic.

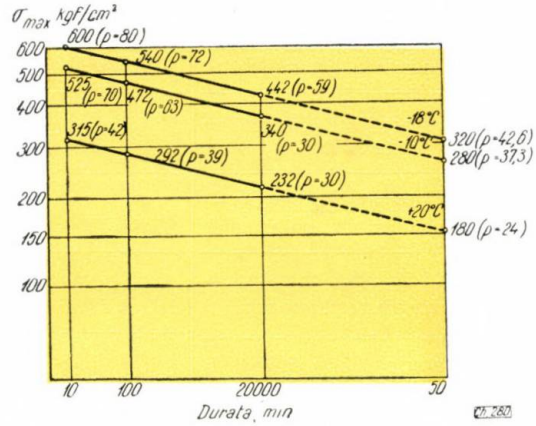


Fig. 5. Curba ISO pentru tuburi din PCV–cauciuc butadien acrilo-nitrilic cu diametrul 18×1 mm, tip U, 6 kgf/cm², la diferite temperaturi.

la rupere. În general rezultatele îndreptățesc ipoteza că acest cauciuc prezintă o compatibilitate superioară celui cu 32% grupe acrilo-nitrilice.

Asupra tipului optim de polimer, respectiv emulsie sau suspensie, există păreri diferite. Se susține uneori că pentru aceste compounduri ar fi mai indicată

Tabela 4

Caracteristici	Metoda de încercare	Temperatura de încercare, °C	Compound de PCV suspensie		Compound de PCV emulsie	
			normal	cu cauciuc acrilo-nitrilic	normal	cu cauciuc acrilo-nitrilic
Limita superioară de curgere, kgf/cm²	Epruvete ISO; $h=1$ mm; viteza 100 mm/min	20	570	440	560	330
Alungirea la rupere, %	Epruvete ISO; $h=1$ mm; viteza 100 mm/min	20	15	47	22,4	72
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete necrestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	20	F.R. *	F.R.	F.R.	F.R.
		0	F.R.	F.R.	4 F.R. [5]	F.R.
		−10	2 F.R. − 19,3	F.R.	4 F.R. [5]	F.R.
		−20	1 F.R. − 31	F.R.	2. F.R. [5]	4 F.R. [5]
Rezistența la încovoiere dinamică pe epruvete mici crestate, kgf.cm/cm²	STAS 5801-58	20	1,7	31	10,7	38
		0	1,2	8,7	4	9,3
Rezistența la încovoiere statică, kgf/cm²	STAS 5874-58	20	1 050	685	960	645
Modulul de elasticitate la încovoiere, kgf/cm²	STAS 5874-58	20	39 700	22 000	33 000	19 400
Duritatea cu bilă 10''/60'' kgf·cm²	STAS 5874-58	20	1 180/1 100	860/760	1 100/1 000	820/760
Temperatura de deformare Vicat, °C	VDE 0302 III.43	—	96	81	85	76

* F. R. — fără rupere (din 10 epruvete de 50×6×4 mm, lovite cu un ciocan de 40 kgf/cm, nici una nu s-a rupt).

folosirea PCV obținute prin polimerizare în suspensie [5], alteori contrariul [10].

Încercările autorilor efectuate pe PCV de ambele tipuri și cu valoarea K aproximativ egală (tabela 4) au dovedit că cele două tipuri de polimer prelucrate în condiții egale dau rezultate foarte asemănătoare.

Tuburi din compounduri de PCV — cauciuc butadien acrilo-nitrilic

Pentru obținerea unor tuburi cu rezistența la șoc ameliorată, au fost determinate și condițiile tehnologice pentru realizarea lor. Încercările s-au executat pe mașina de extrudere cu $D = 42$ mm și $L/D = 20$. Compoundul vălțuit și granulat prin extrudere a fost apoi prelucrat sub formă de tub. Materialul s-a prelucrat fără dificultăți la următoarele temperaturi:

Zona *I*	Zona *II*	Zona *III*	Cap de extrudere
160°C	170°C	170°C	180°C

Tubul obținut se prezintă uniform și cu suprafețe netede și suportă, fără să se rupă, mai multe îndoiri în unghi de 90°.

Pentru evaluarea rezultatelor s-au efectuat determinări după norma ISO [11] pe tuburi de dimensiuni

Tabela 5

ÎNCERCĂRI PENTRU TUBURI DE PCV—CAUCIUC BUTADIEN ACRILO-NITRILIC CU DIAMETRUL 18×1,2 mm, TIP G, 10 kgf/cm², DUPĂ ISO

Denumirea probei	Dimensiunile înainte de încercare, mm				Condiții de încercare			Dimensiunile după încercare				Observații
	diametrul, maxim	diametrul, minim	grosimea peretilor, maxim	grosimea peretilor, minim	temperatura, °C	presiunea, at.	timpul, min	diametrul, maxim	diametrul, minim	grosimea peretilor, maxim	grosimea peretilor, minim	
2.5 III[1]	18,8	18	1,6	1,6	20	70	10	18,8	18	1,9	1,7	
2.5 III[2]	18,8	18	1,6	1,6	20	63	100	18,8	18	1,9	1,7	P.S.* 100 explozie pe generatoare
2.5 IV[1]	18,3	18,2	1,7	1,6	20	70	10	18,5	18	1,8	1,5	
2.5 IV[2]	18,3	18,2	1,7	1,6	20	63	100	18,5	18	1,8	1,5	P.S. 100 spargere punctiformă
2.5 I	19	18,4	1,8	1,6	20	90	10	19,2	18,7	1,7	1,5	P.S. 95 spargere punctiformă
2.5 V	18,6	18,2	1,6	1,5	20	90	12	19	18,6	1,7	1,5	P.S. 110 spargere punctiformă
2.5 XI	18,9	18,4	1,7	1,5	20	80	230	19	18,6	1,8	1,6	P.S. 100 spargere punctiformă
2.5 X	18,9	18,3	1,6	1,5	20	80	292	18,9	18,7	1,6	1,5	P.S. 120 spargere punctiformă

* P. S. — presiunea de spargere după terminarea încercării.

18 × 1,2 mm și 18×1 mm, corespunzător pentru o presiune de exploatare de 6, respectiv 10 kgf/cm².

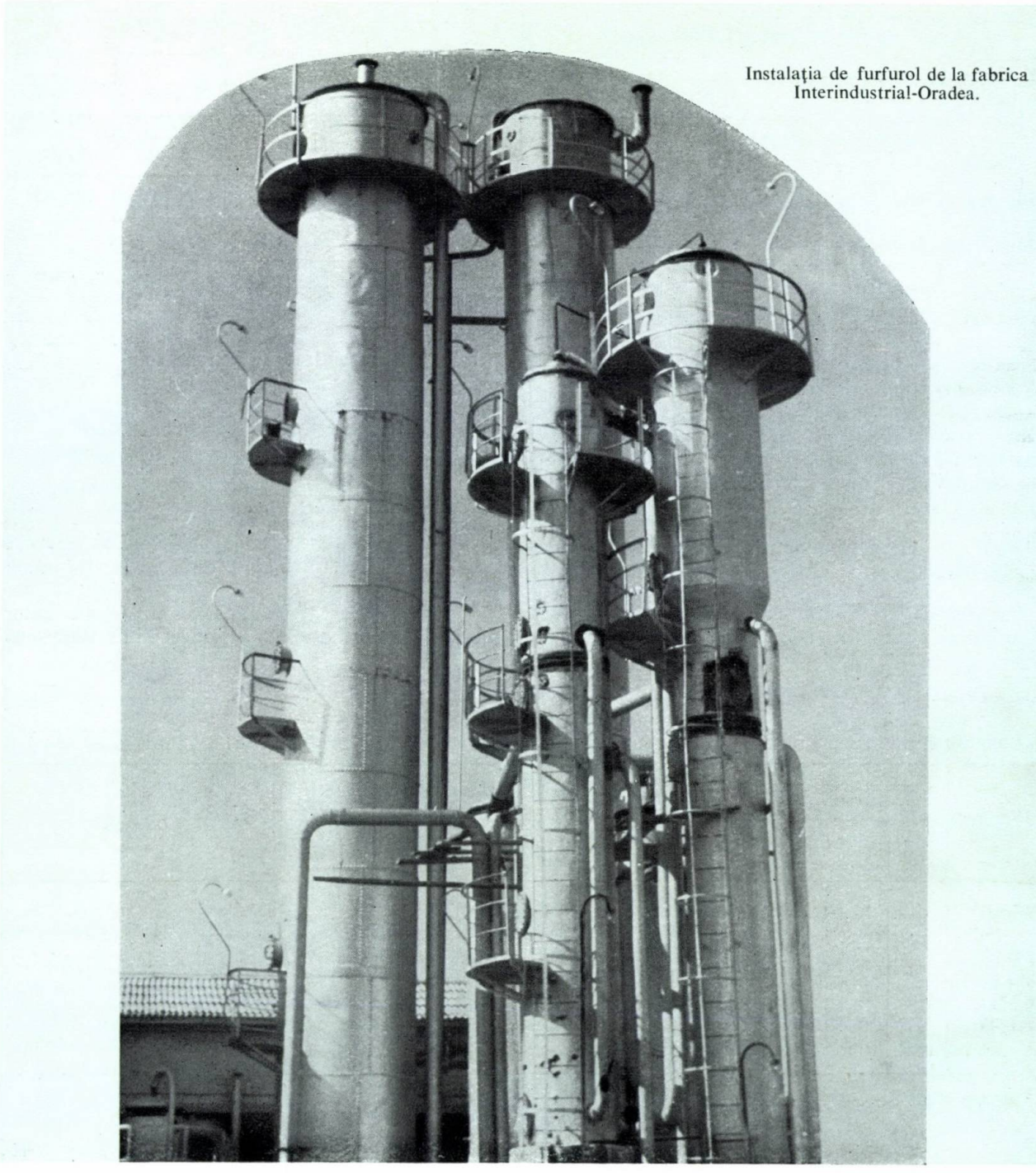
Încercările au arătat (tabela 5 și fig. 4) că la temperatura ambiantă tuburile obținute printr-o astfel de compoundare sînt superioare unor tuburi de dimensiuni identice realizate din PCV rigidă normal.

Rezultate bune s-au obținut, de asemenea, în încercările executate la temperaturi scăzute. Aceste rezultate, prezentate în tabela 6 și figura 5, arată că presiunea de spargere la temperaturi joase crește considerabil (pînă la 100%) la temperaturi sub 0°C.

În concluzie se poate aprecia că folosirea compoundurilor de PCV — cauciuc butadien acrilo-nitrilic constituie o soluție cu un coeficient de siguranță mărit pentru obținerea unor materiale utilizabile la temperaturi scăzute.

Bibliografie

1. *** Rubber World, nr. 1, ianuarie 1959, p. 559.
2. Davenport, N. E. În: British Plastics, nr. 12, decembrie 1959, p. 549–556.
3. Hoffman, W. În: Ind. des Plast. Mod., nr. 4, aprilie 1961, p. 37–38.
4. Chevassus, F. În: Chimie et Industrie, nr. 5, mai 1959, p. 690–706.
5. Reed, M. C. În: Modern plastics, nr. 4, aprilie 1949, p. 162–164.
6. Guzetta, G. S. În: Materie Plastiche, nr. 3, martie 1954, p. 203–208.
7. Wilson, W. A. În: Gummi, Asbest und Kunststoffe, nr. 4, aprilie 1961, p. 280.
8. Berlin, A. A. În: Visokomolekulearnaia soedinenia, nr. 8, august 1960, p. 1 188–1 192.
9. Keiner, Fr. Polyvinilchlorid und Vinychlorid, Mischpolimerizate. Ed. Springer Verlag, 1959.
10. *** Rubber and Plastics Weekly, nr. 15, aprilie 1961, p. 569–572.
11. *** ISO TC 5/SC 6 Doc., 125 F/1956.



Instalația de furfurol de la fabrica Interindustrial-Oradea.

S. Horun

Procedeu de fabricare a spumelor fenolice

Materialele plastice spumoase (expandate) sînt materiale cu volum mare și greutate foarte mică, cu rezistențe mecanice destul de ridicate în raport cu greutatea lor și cu o mare capacitate de izolare termică și acustică. Capacitatea de izolare termică a materialelor plastice poroase se datorește fie faptului că ele umplu spațiile dintre construcțiile care trebuie izolate, fiind materiale care posedă o conductibilitate termică redusă, fie faptului că înconjoară ca material izolant suprafața corpului care trebuie protejat termic. Masa spumoasă corespunde acestui scop deoarece conține celule cu gaze sau cu aer care nu permit comunicarea între ele a bulelor de aer încălzite inegal.

Datorită acestor calități, materialele plastice poroase sînt preferate materialelor clasice de izolare termică și fonică, ca: vată minerală, beton spongios, azbest etc. În tabela 1 se dau caracteristicile termice ale materialelor plastice poroase față de alte materiale spongioase clasice [1].

Materialele plastice spumoase pot fi rigide sau flexibile. Spuma fenolică este o masă poroasă rigidă, care rezultă din spumarea rășinii fenolice și poate avea o greutate de 5 pînă la 250 kg/m^3.

Caracteristicile tehnice principale pe care le posedă spuma fenolică sînt: capacitatea de izolare termică ridicată și izolarea fonică bună. Aceste caracteristici se datoresc faptului că spuma fenolică are o structură celulară, în proporție de 50—60% celule închise. Celulele sînt formate din lamele subțiri de spumă fenolică rigidă, umplute cu bule mici de gaze.

Utilizările spumelor fenolice sînt: ca materiale de umplutură de izolare termică și fonică în construcții la pereți despărțitori, izolări termice în frigotehnie, ca material de plutire, ambalaj de instrumente delicate și fragile etc.

Spumele fenolice rezistă la temperaturi pînă la 120°C și la diferiți agenți chimici (cu excepția alcaliilor, alcoolilor și cetonelor); în schimb au caracteristici mecanice reduse, în special rezistența la compresiune, care este cu atît mai mică cu cît densitatea este mai mică [2] (fig. 1).

Experiențe de laborator

Studierea obținerii spumelor fenolice a avut scopul ca, pe baza unor date din literatură, care se referă în special la caracteristicile tehnice ale produsului, și a experienței proprii, să se poată realiza în fază de laborator procesul tehnologic de fabricare a acestor spume rigide, urmărindu-se în linii generale stabilirea parametrilor preliminari respectivi și posibilitatea reproducerii lor.

De asemenea, s-a urmărit ca, pe baza cantităților de spume fenolice obținute în laborator, să se facă determinările proprietăților și caracteristicilor principale ale acestora, în vederea comparării lor cu produsele similare fabricate în străinătate.

Tabela 1

CARACTERISTICILE TERMICE ALE MATERIALELOR PLASTICE POROASE FAȚĂ DE ALTE MATERIALE SPONGIOASE

Denumirea materialului	Greutatea specifică aparentă	Căldura specifică, kcal/kg°C	Coeficient de conductivitate termică, kcal/m.h.°C
Vată minerală	0,2—0,4	0,24	0,037—0,053
Beton spongios	0,5—0,6	—	0,12—0,14
Azbest	0,8	—	0,188
Material plastic poros	0,05—0,28	0,50	0,028—0,040

Alegerea procedeului de fabricare a spumei fenolice s-a făcut ținîndu-se seamă de faptul că procesul de spumare a rășinii fenolice comportă, în afară de fenomenul de spumare propriu-zis, și reacția de policondensare a rășinii, care duce la întărirea celulelor de spumă fenolică. S-a pus la punct o metodă de spumare pe cale chimică, cea mai avantajoasă din punct de vedere economic.

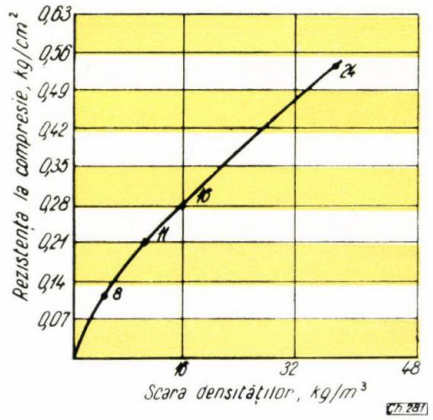


Fig. 1.

În principiu, procesul tehnologic de obținere a spumei fenolice constă în reacția dintre rășina fenolică la care se adaugă un agent de spumare și un amestec catalizator.

Rășina fenolică are rolul de ingredient bazic. S-a utilizat rășina fenol-formaldehidă de tip rezol, emulsie apoasă, în fază precondensată, cu densitatea de 1,15—1,25, conținut în apă de 10—25%, pH=6,5—7 și o viscozitate convenabilă amestecării.

Ca agent de spumare s-a utilizat o pulbere metalică (Al, Fe, Mg) cu granulații mai mici de 1 600 ochiuri/cm², sita nr. 015 STAS 1077—50. Dezvoltarea spumei este în funcție atît de natura agentului de spumare cît și de granulația lui.

Amestecul catalizator este acid. Acidul reacționează cu pulberea metalică producînd gazul, care umple bulele de spumă. Totodată acidul reacționează cu rășina, care are caracter alcalin.

Experiențele au arătat că folosirea unui singur acid catalizator nu este suficientă. Rezultate bune s-au obținut cu un amestec catalizator format din acid ortofosforic și acid benzen-sulfonic. Reacția chimică este exotermă, căldura produsă contribuind la policondensarea rășinii, deci la întărirea spumei fenolice.

Procedeul constă în amestecarea intimă și rapidă — circa 20—30 s — a rășinii fenolice cu metalul-pulbere, după care se adaugă și se amestecă în continuare intim, încă circa 40—60 s, cu amestecul catalizator acid. Spumarea începe imediat, iar amestecul final trebuie turnat imediat în următoarele 15—20 s. Întărirea spumei se efectuează în intervalul de 10 min pînă la cîteva ore.

Pentru producerea unei spume de o calitate apreciabilă, este necesar ca componenții sistemului de spumare să fie amestecați perfect și repede, fie manual, fie prin mijloace mecanice.

Densitatea spumei fenolice și durata de întărire se pot regla conform procedeului de fabricație folosit, putîndu-se obține spume cu densități foarte reduse (de ordinul 5 kg/m³), cu timp de întărire scurt.

Discutarea rezultatelor

Examinînd rezultatele experiențelor preparării în laborator a spumelor fenolice, se pot constata următoarele:

1. Cu tehnologia și procedeul de fabricație arătate s-au obținut spume fenolice cu caracteristici fizico-mecanice asemănătoare celor din străinătate, așa după cum se poate vedea din tabela 2.

În funcție de proporția dintre componenți, se pot varia densitatea și durata de întărire a spumei fenolice.

Tabela 2

COMPARAȚIA CARACTERISTICILOR TEHNICE ALE SPUMELOR FENOLICE

Caracteristica	U/M	Spumă fenolică obținută la ICECHIM	Spume fenolice date de literatură			
			[3]	[4]	[5]	[6]
Densitatea	kg/m³	80—150	112—160	5—160	5—224	150
Rezistența la compresiune	kgf/cm²	1,6—2,4	3,16—11,25	0,56—9	0—35	6,3
Rezistența la tensiune	kgf/cm²	3—6,4	2,53—5,30	2,8—5,3	—	3,8
Rezistența la flexibilitate	kgf/cm²	—	5,3—16,15	—	—	10,5
Rezistența la forfecare	kgf/cm²	1,5—4,8	2,8—11,5	—	—	—
Absorbția de apă:	%					
— la 100% U.R.		10—35	10—51	10—15	moderată	30
— la 90% U.R.		1,7—4,2	—	—	—	—
— la 75% U.R.		0,5—0,8	—	—	—	—
— la 50% U.R.		—	1—2	—	—	—
Rezistența la căldură	°C	—	—	150	130—180	—
Inflamabilitatea				nu arde		
Adeziunea la lemn, hîrtie, metal, zidărie				bună		
Structura celulară		destul de regulată	de obicei discontinuă	—	—	—
Conductivitatea termică	kcal/m.h.°C	0,031	0,035	0,029—0,031	0,026—0,031	0,035
Absorbția fonică	%	40—70	—	—	—	—

2. Tehnologia de fabricație permite prepararea spumei fenolice pe șantierul unde se utilizează, iar turnarea se poate face direct în cavități (ziduri despărțitoare, goluri etc.), după necesitate. Procedeul de turnare zis « in situ » necesită personal foarte redus (2—3 oameni).

3. O importanță considerabilă în procesul de spumare o are amestecarea omogenă și rapidă a componenților. Amestecul trebuie executat în 45—90 s, iar turnarea în forme sau zidărie să se facă în următoarele 10—20 s; altfel spuma începe să crească și să se întărească. Din această cauză, cu o amestecare manuală, nu se pot obține spume acceptabile decît pînă la 2—3 kg rășină. Cu o amestecare mecanică se pot obține spume cu densități mai mici de 0,08 g/cm³, cît s-au obținut cu procedee manuale.

4. Se recomandă o amestecare și o turnare automată, folosindu-se un aparat cu următorii parametri:

a) admisia succesivă și continuă a celor trei componenți, rășină, agent de spumare, amestec catalizator într-o cameră (cap) de amestecare;

b) dispersia componenților, unii în alții, să se realizeze în circa 40—60 s și apoi o evacuare continuă în 10—20 s;

c) rotația paletelor de amestecare 1 500—3 000 rot/min;

d) posibilitatea reglării debitului de admisie în funcție de compoziția aleasă, în vederea realizării unei densități și a unei durate de întărire dorite.

Asemenea aparate de fabricare continuă a spumelor fenolice se fabrică în străinătate [7, 8, 9], ele putînd fi utilizate și la fabricarea altor spume, de exemplu poliuretanice, poliesterice și vinilice.

5. Procedeul de fabricare a spumei fenolice expus mai sus are unele avantaje față de alte procedee, și anume:

— nu necesită o instalație complicată de fabricare, ci numai un aparat de amestecare și turnare a spumei;

— fabricarea spumei fenolice, făcîndu-se la temperatura ambiantă, nu necesită căldură, care de obicei se folosește la fabricarea celorlalte tipuri de spume din materiale plastice;

— spuma fenolică se poate fabrica și turna direct pe șantiere sau la locul ei de utilizare. O particularitate este faptul că se poate turna în cavități sau forme neregulate.

Bibliografie

1. Doronenkov, I. și alții. Materiale plastice folosite în construcție. În: Rev. stroitelnii materialî, nr. 1, ianuarie 1958 p. 18—21.
2. *** American Report. În: Plastics, nr. 3, martie 1958, p. 106.
3. Brenner, W. Foam plastics. În: Materials and Methods nr. 6, iunie 1956, p. 153—158.
4. ***În: British Plastics, 1959, p. 21—23.
5. Talalay, L. Cellular Materials in the U.S.A. Properties of cellular plastics materials. În: British Plastics, nr. 12, decembrie 1957, p. 528—532.
6. *** Enciclopedie française des matières plastiques. În: Industrie des plastiques modernes, 1959, p. 199.
7. Mitchell, R. G. B. și Smith, B. Phenolic Ressin Foams. În: Plastics nr. 2, februarie 1959, p. 44—45 și nr. 3, martie 1959, p. 85—87.
8. *** Brevet de invenție francez nr. 1. 175, 265: Procedeu și aparat pentru fabricarea produselor spumoase.
9. *** Patent U.S.A. 2. 813. 780, 1957, Apparatus for continuous production of hardenable foamy ressins.

Extinderea utilizării magneziului în industria construcției de mașini a determinat elaborarea unor procedee din ce în ce mai economice pentru obținerea acestui metal. Recent, într-o instalație-pilot avînd o capacitate de producție de o tonă de magneziu pe zi, s-a pus la punct un nou procedeu pentru reducerea oxidului de magneziu, cu ajutorul ferosiliciului, prin proces continuu. Îmbunătățirile aduse acestui procedeu constau în faptul că se poate folosi ca materie primă dolomită calcinată și ușor măcinată, iar ferosiliciul utilizat poate fi relativ impur, în sensul că poate conține pînă la 3% aluminiu. Conform acestui procedeu, dolomita calcinată și scoasă din cuptor este imediat amestecată cu ferosiliciul și introdusă în reactor, ceea ce permite realizarea unor importante economii de calorii. Reacția de reducere a oxidului de magneziu are loc la o presiune de 20—25 mm col. Hg în atmosferă de hidrogen, evitîndu-se astfel pericolul oxidării sau al condensării premature a vaporilor de magneziu.

Pentru filtrarea vaporilor de magneziu în vederea reținerii particulelor de silice, oxid de fier sau de calciu antrenate, s-au introdus ca mediu filtrant particule de cocs într-un circuit continuu. Temperatura cocsului este astfel menținută, încît vaporii de magneziu să nu condenseze, iar impuritățile să fie reținute. Vaporii de magneziu sînt evacuați pe la partea superioară a filtrului, în timp ce granulele de cocs conținînd impurități sînt evacuate periodic pe la partea inferioară. În aceste condiții se obține un magneziu cu o puritate de 99,9%, conținînd maximum 0,1% mangan.

Pentru obținerea unui kilogram de magneziu conform acestui procedeu, sînt necesari 8 kWh, ceea ce reprezintă aproximativ jumătate din consumul de energie electrică necesar obținerii aceleiași cantități de magneziu prin electroliza clorurii de magneziu.

Pe baza rezultatelor obținute în instalația descrisă se construiește o uzină cu o capacitate de producție de 3 000 t/an magneziu, care va fi pusă în funcțiune în cursul acestui an.

Pentru rafinarea cuprului s-a elaborat un nou procedeu, care constă în tratarea acestuia cu un gaz de sinteză, ce simplifică simțitor operațiile de reducere a impurităților. Materia primă, metanul, este ars într-un curent de aer într-o cameră de cataliză, avînd raportul aer: metan 2,85:3, cu formare de oxid de carbon, hidrogen și azot. Gazul de sinteză rezultat este injectat într-un cuptor în care se introduce cuprul brut, topit, provenit de la convertizor. Impuritățile conținute în masa de cupru sînt oxidate și eliminate sub formă de zgură. Conținutul în oxigen al cuprului scade sub 0,7—0,8%, datorită faptului că, după îndepărtarea zgurei, gazul de sinteză care a fost introdus cu ajutorul a două conducte pînă la fundul cuptorului ajung, prin rotirea acestuia, într-o poziție care le permite să fie barbotat în toată masa de cupru topit. Printr-o operație bine condusă, conținutul în oxigen poate ajunge astfel pînă la sub 0,2%. Instalația de rafinare este prevăzută cu dispozitive de protecție care împiedică, în cazul scăderii presiunii gazului de sinteză, pătrunderea cuprului topit în conductele prin care gazul de sinteză barbotează în cuptor. Datorită toxicității oxidului de carbon, întreaga instalație este astfel concepută, încît este comandată în întregime de la distanță și prevăzută cu dispozitive luminoase și sonore, care permit depistarea oricărei defecțiuni în timpul funcționării.

În U.R.S.S. s-a pus la punct un nou procedeu pentru cristalizarea glucozei, care se bazează pe proprietatea acesteia de a forma săruri duble cu clorura de sodiu.

În acest scop, soluțiile de glucoză avînd o concentrație de 56° Brix sînt tratate cu 0,2% clorură de sodiu la 20°C. Cristalizarea are loc, în aceste condiții, în maximum opt ore, adică într-un timp mult mai scurt decît în procedeele folosite pînă acum. Cristalele obținute sînt mult mai mari, iar randamentul cu 85% mai ridicat decît în celelalte procedee. După cristalizare, sarea dublă formată este separată prin filtrare.

92175/69
Leforditva

M. Löbel

Aspecte tehnico-economice în industria de medicamente

În ultimele decenii, industria de medicamente a reușit să pună la dispoziția omenirii o gamă largă de produse valoroase, care au îmbunătățit starea generală a sănătății și au contribuit la reducerea simțitoare a mortalității provocate de o serie de maladii importante. Astfel, pe plan mondial mortalitatea provocată de infecțiile gastro-intestinale a scăzut în ultimii 30 de ani cu peste 80%, iar cea provocată de infecțiile pulmonare cu 70%. Rezultate similare s-au obținut și în combaterea altor boli infecțioase. În U.R.S.S., de exemplu, numai în perioada 1958—1961 mortalitatea provocată de difterie și poliomelită a scăzut de peste trei ori. Mortalitatea infantilă a scăzut în aceeași perioadă cu 27%, iar mortalitatea generală se menține de mai mulți ani cea mai scăzută din lume [1].

Apariția anuală a unui număr din ce în ce mai mare de medicamente cu indicații noi și înlocuirea continuă a multor medicamente existente cu altele avînd un indice terapeutic superior au dus la dezvoltarea rapidă a industriei de medicamente și la conturarea unor aspecte caracteristice, care îi imprimă un specific distinct, deosebit de cel al celorlalte ramuri ale industriei de sinteză organică, căreia aceasta îi aparține în fapt.

Puține sectoare industriale cunosc un ritm de înlocuire a sortimentelor atît de viu ca industria de medicamente.

Faptul că 70% din numărul medicamentelor ce se prescriu astăzi în lumea întreagă nu au fost cunoscute acum 30 de ani poate să dea, la prima vedere, acestui sector caracteristica unui ritm de înlocuire, de exemplu, similar cu cel al industriei polimerilor înalți; dar, spre deosebire de aceasta din urmă, în care apariția de noi sortimente nu oprește în general fabricarea celor existente, ci numai le plafonează capacitatea de producție, în industria de medicamente situația este diferită, în sensul că de cele mai multe ori un medicament nou înlocuiește pe cel învechit.

Din acest punct de vedere, considerăm suficient de edificator un singur exemplu: în domeniul diureticelor, din primele cinci produse considerate majore pe plan mondial în anul 1951, nici unul nu a mai figurat printre primele cinci în anul 1960, iar din primele cinci diuretice majore în anul 1957 abia unul singur s-a putut menține pe lista primelor cinci din anul 1960 [2].

În afara unor medicamente devenite clasice și care sînt relativ puține la număr (de exemplu: acidul acetilosalicilic, vitaminele, aminoacizii esențiali etc.), marea majoritate a medicamentelor noi au o viață medie relativ scurtă (3—5 ani), datorită următoarelor cauze:

— o serie de medicamente existente, folosite pentru combaterea maladiilor provocate de microorganisme, își pierd de-a lungul anilor activitatea terapeutică inițială, datorită acomodării biologice inerente a microorganismelor față de acestea. În această situație se află antibioticele, sulfamidele, tuberculostaticele și în general medicamentele antiinfecțioase, în care sortimentul existent trebuie continuu îmbunătățit, prin înlocuirea medicamentelor existente cu altele noi;

— datorită unor efecte secundare toxice, unele medicamente au o utilizare limitată, atît în ceea ce privește cantitatea ce se poate administra cît și numărul pacienților cărora li se pot prescrie, așa încît și pe această linie se depun eforturi pentru a găsi substanțe noi avînd o toxicitate cît mai redusă;

— unele medicamente creează simultan, prin administrare, mai multe efecte, care nu sînt necesare în toate cazurile în care acestea trebuie totuși prescrise. Astfel, în tratamentul alergiilor, un bun antihistaminic este prometazina, însă ea are și un efect hipnotic. Aceste proprietăți au dus la larga sa utilizare ca hipnotic și la necesitatea căutării unor alte antihistaminice, nehipnotice, ca de exemplu buclizinul. Astfel de cazuri, destul de frecvente în terapeutica modernă, au determinat necesitatea elaborării unor medicamente noi, cu activitate cît mai selectivă și mai specifică;

— unele medicamente creează organismului, după o întrebuințare mai îndelungată, unele efecte secundare nedorite, ca de exemplu fenomenul de obișnuință provocat de hipnoticele barbiturice.

Această situație determină necesitatea descoperirii și industrializării unor produse noi, lipsite în măsură cît mai mare de asemenea efecte.

Eforturile materiale mari depuse în activitatea de cercetare în domeniul medicamentelor și timpul relativ scurt în care acestea trebuie amortizate, datorită pericolului perimării noilor produse chiar după primii ani de la apariție, au imprimat industriei de medicamente o serie de aspecte caracteristice, după cum urmează:

— industrializarea produselor noi se face cu maximum de operativitate posibilă și cu minimum de investiții în instalații universale de sinteză, de biosinteză sau de extracție, care să poată fi utilizate la fabricarea unei game cît mai largi de produse;

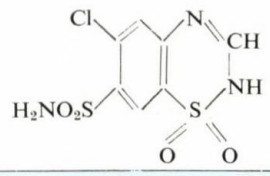
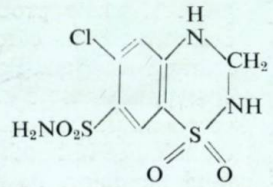
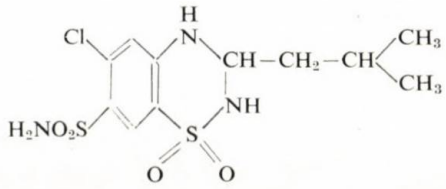
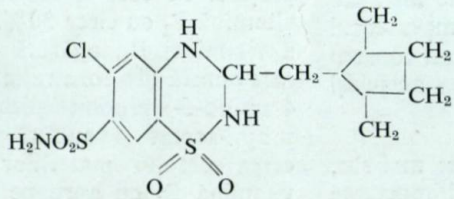
— demarcația existentă în celelalte ramuri ale industriei de sinteză organică între faza pilot și cea industrială dispare în industria de medicamente, datorită faptului că produsele noi sînt active la doze din ce în ce mai mici, care de multe ori pot fi obținute în instalații de capacități mici. Acest specific a determinat în unele țări (de exemplu în R. P. Polonă) ca pilotarea noilor produse să se facă în instalații industriale de capacități corespunzătoare, institutul de cercetări de ramură efectuînd numai cercetări de laborator. În acest mod, lansarea noilor medicamente se face chiar pe parcursul «pilotării» acestora;

— fabricația se realizează în campanii, pe șarje minime economice, pentru a reduce la maximum cheltuielile de fabricație.

Întrucît la medicamentele noi primează scurtarea perioadei de timp ce trece de la inițierea cercetării pînă la apariția lor pe piață și întrucît pentru majoritatea produselor noi nu sînt necesare linii tehnologice distincte, care să necesite investiții specifice, reducerea prețului de cost inițial se realizează pe parcursul fabricației, pe de o parte, prin îmbunătățiri chimice și tehnologice menite să reducă consumul specific, iar pe de altă parte prin realizarea producției în șarje mari, în măsura creșterii consumului produsului respectiv, pentru reducerea cheltuielilor de fabricație.

Un exemplu caracteristic al operativității industrializării produselor noi și al scăderii necesarului de substanță activă pe măsura creșterii activității

Tabela 1

Denumirea produsului	Anul apariției	Doza pe comprimat, mg	Cantitatea de substanță necesară pentru un milion de pacienți, considerînd 40 comprimate pe pacient, an, kg
Clorotiazid (6-cloro-7-sulfamido-1, 2, 4-benzotiadiazin-1, 1-dioxid) 	1957	250	10 000
Hidroclorotiazid (6-cloro-7-sulfamido-1, 2,4-benzotiadiazin-3, 4-dihidro-1, 1-dioxid) 	1958	25	1 000
Thiabutazid (6-cloro-7-sulfamido-1, 2, 4-benzotiadiazin-3, 4-dihidro-3-izobutil-1, 1-dioxid) 	1959	5	200
Ciclopentiazid (6-cloro-7-sulfamido-1, 2, 4-benzotiadiazin-3,4-dihidro-3-metilciclopentil-1,1-dioxid) 	1960	0,5	20

terapeutice a acesteia îl constituie diureticele nemercuriale din seria clorotiazidului, folosite larg în tratamentul hipertensiunii (tabela 1).

Din examinarea tabelei 1 rezultă în mod evident că, în timp ce în anul 1957 pentru obținerea unei cantități de 40 000 000 comprimate de diuretice a fost necesară o cantitate de 10 tone clorotiazid substanță, cu numai trei ani mai tîrziu pentru obținerea aceluiași număr de comprimate avînd același efect, au fost necesare numai 20 kg de ciclopentiazid substanță, adică de 500 de ori mai puțin.

Și dacă pentru asigurarea necesarului din primul diuretic la un nivel de ordinul zecilor de tone producția îmbracă un caracter net industrial, în cazul celui de-al doilea diuretic, la un necesar de ordinul zecilor de kilograme, producția primului an trebuie să rezulte printr-un număr redus de șarje, ce se

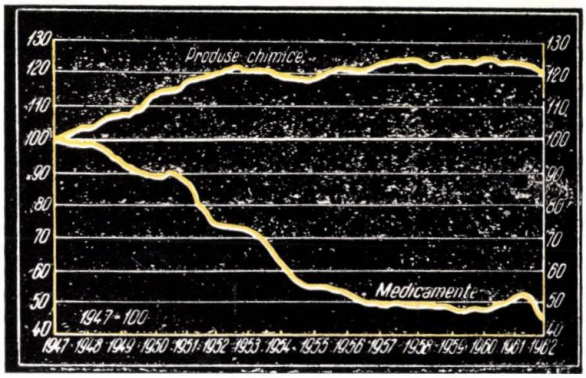


Fig. 1.

efectuează în cursul « pilotării », urmînd ca în anii următori aceasta să se realizeze în condiții raționale, în cîteva sau chiar într-o singură șarjă. Din acest exemplu reiese în mod evident că, la noile produse, delimitarea noțiunii de pilotare ca fază distinctă între laborator și producție devine din ce în ce mai convențională, iar activitatea de îmbunătățire continuă a tehnologiei de fabricație, care să se reflecte în scăderea prețului de cost, trebuie făcută pe toată durata industrializării produsului. Exemple similare apar și în alte clase importante de medicamente în ultimii ani. Astfel, în clasa hormonilor corticosteroizi care din punct de vedere valoric ocupă pe plan mondial locul al doilea după antibiotice, într-un singur deceniu doza de comprimat a scăzut de la 25 mg substanță activă la cortizon la 5 mg la deltacortizon, pentru a ajunge la 0,5 mg la dexametazon.

Tendința de reducere a dozelor de administrare a noilor medicamente nu se manifestă numai prin înlocuirea sortimentelor existente cu altele avînd acțiuni similare și activități mai mari, ci și prin transformarea unor produse existente în derivați care se elimină mai greu din organism (forme retard) și pentru care administrarea se face în doze mici sau repetate la intervale mari de timp (de exemplu cazul hormonilor retard). Formele retard permit un consum mai redus de substanțe active la obținerea aceluiași efect terapeutic.

★

Dintre aspectele caracteristice enumerate mai sus, cele legate de posibilitatea unor reduceri importante ale prețului de cost pe parcursul fabricației se reflectă în evoluția prețului de vînzare al medicamentelor.

Din examinarea evoluției prețurilor medii mondiale ale medicamentelor în ultimii 15 ani, în comparație cu prețurile medii ale produselor chimice care constituie baza principală de materii prime ale acestora — luînd pentru amîndouă categoriile de produse ca bază de prețuri anul 1947 = 100 (fig. 1) —, se constată că, în timp ce prețurile produselor chimice au crescut în medie cu 20%, prețurile substanțelor medicamentoase au scăzut cu 50%. Dacă se analizează acest fenomen pe produse distincte din grupa medicamentelor de sinteză, se constată că aceste medicamente se pot împărți în două categorii principale:

a) Din prima categorie fac parte medicamentele (fig. 2) ale căror prețuri s-au menținut constante de-a lungul ultimului deceniu, sau au fost acum 10 ani de maximum 2 ori prețul actual. Din această categorie fac parte acidul salicilic, zaharina, sulfacetamida, barbituricele, sulfatiazolul, fenolftaleina, cafeina etc., adică produse mai vechi, cu cheltuieli de cercetare amortizate anterior perioadei analizate și cu investiții vechi, de asemenea amortizate și la care reducerea prețului de cost a fost realizată în principal prin mărirea capacității de producție, respectiv prin reducerea cheltuielilor de industrializare.

b) Din a doua categorie fac parte medicamentele ale căror prețuri actuale au fost în urmă cu un deceniu de două pînă la de douăsprezece ori mai mari (fig.3). Din această categorie fac parte produsele noi, ale căror cheltuieli de cercetare trebuie amortizate foarte repede, datorită riscului de a se perima, și care sînt incluse în prețul de vînzare al substanței medicamentoase, în cea mai mare parte în primul sau în primii 2—3 ani (cazul hidroclorotiazidului sau al hidrocortizonului). Tot din această categorie fac parte și unele produse mai vechi, ca vitaminele și aminoacizii, al căror consum în creștere a permis mărirea capacităților de producție cu o reducere corespunzătoare a cheltuielilor de fabricație și pentru care s-au putut pune, de asemenea, la punct procedee tehnologice îmbunătățite substanțial, fie prin mărirea randamentelor, fie prin alegerea unor materii prime mai economice.

Astfel, la fabricarea vitaminei B_1 prin cuplarea 2-metil-4-amino-5-halometilpirimidinei cu 4-metil-5-β-hidroxietiltiazol, sinteză pusă la punct în jurul anului 1935, la prepararea intermediarului 2-metil-4-amino-5-etoximetilpirimidinei pornind de la etoxipropionitril, metoda inițială, care cerea trei faze cu randament optim global de 24%, a fost înlocuită după circa 20 de ani cu o metodă simplificată, care comportă numai două faze, cu un randament global de 72%. Această modificare a permis reducerea prețului de cost al materiilor prime pe kilogram de vitamină B_1 cu circa 30%. O altă metodă de fabricare a vitaminei B_1, apărută cam în aceeași perioadă și care constă din construirea ciclului tiazolic pe 2-metil-4-amino-5-aminometilpirimidină cu γ-cloracetopropil-acetat și sulfură de carbon, permite reducerea costului materiilor prime pe kilogramul de vitamină B_1 cu aproape 50%.

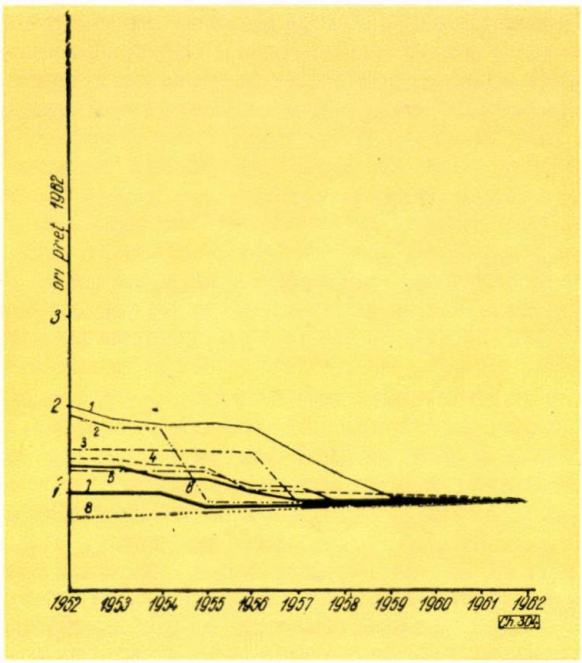


Fig. 2:
1 — cofeină; *2* — sulfoguanidină; *3* — fenolftaleină; *4* — sulfatiazol; *5* — fenobarbital; *6* — sulfacetamină; *7* — zaharină; *8* — acid salicilic.

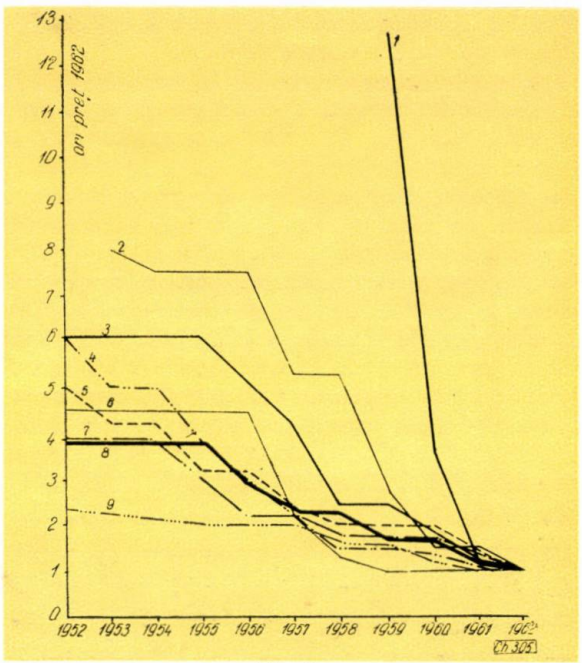


Fig. 3:
1 — hidroclorotiazid; *2* — hidrocortizon; *3* — vitamina B_6; *4* — vitamina B_1; *5* — vitamina C; *6* — piperazina: *7* — pantotenat de calciu; *8* — methionina; *9* — vitamina PP.

Un alt exemplu de reducere a preţului de cost, legat de orientarea spre alte materii prime, îl constituie sinteza metioninei pornind de la acroleină şi metilmercaptan. În afara îmbunătăţirii randamentelor pe faze prin folosirea unor catalizatori cît mai adecvaţi sau chiar a unor procedee noi, o reducere importantă a preţului de cost a fost posibilă o dată cu trecerea în fabricaţie industrială a acroleinei prin oxidarea cu aer a propilenei, în cadrul instalaţiilor pentru obţinerea glicerinei sintetice. Obţinerea directă a acroleinei în industria petrochimică a dus la renunţarea fabricării, mai costisitoare, a acroleinei din formaldehidă şi acetaldehidă în cadrul instalaţiilor pentru metionină.

Un exemplu caracteristic pentru reducerea preţului de cost, în principal, prin mărirea capacităţii de producţie şi, în mai mică măsură, pe seama modificării randamentelor de reacţie îl constituie fabricarea fenacetinei la « Sintofarm », unde, prin creşterea producţiei (fig. 4) de circa 5 ori, preţul de cost a putut fi redus cu circa 20%.

De obicei însă, în cazul produselor noi, preţul de cost scade pe parcursul fabricaţiei, atît datorită măririi capacităţii de producţie cît şi datorită îmbunătăţirii randamentelor pe faze, reducerii sau comasării unor faze, înlocuirii unor solvenţi cu alţii mai ieftini etc. Un exemplu caracteristic de reducere a preţului de cost prin întregul complex de măsuri menţionat mai sus îl constituie fabricarea cloramfenicolului la fabrica « Akrihin » din Moscova [3]. În figura 5 se indică dinamica producţiei pe perioada 1954—1961 (începînd de la un an după asimilarea produsului), scăderea manoperei (om-ore/tonă) şi reducerea preţului de cost. Din examinarea acestui grafic rezultă că preţul de cost a scăzut în decurs de şapte ani de aproape 2,6 ori, la o creştere a capacităţii de producţie de peste şapte ori. Prin îmbunătăţirile aduse procesului tehnologic, costul total al materiilor prime a putut fi redus într-o perioadă de şapte ani aproape la jumătate, iar prin folosirea cît mai raţională a instalaţiilor, alegînd capacităţi de utilaje cît mai mari, care să asigure condiţii de reproductibilitate a procesului, manopera necesară obţinerii unei tone

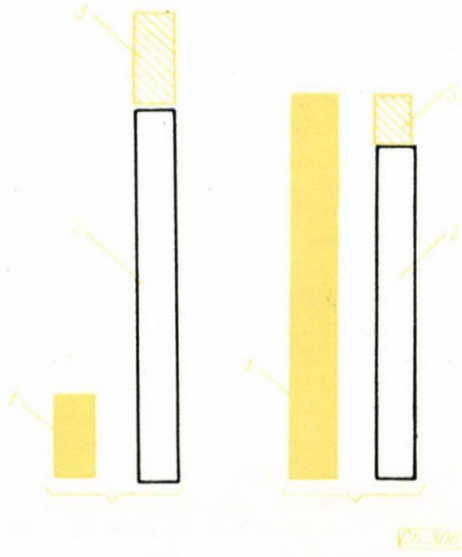


Fig. 4:
1 — volumul producţiei; *2* — costul materiilor prime; *3* — cheltuielile de fabricaţie.

de cloramfenicol a putut fi redusă în decurs de şapte ani de aproape nouă ori.

Toate aceste îmbunătăţiri au dus la modificări esenţiale şi în structura preţului de cost al cloram-

fenicolului, așa cum rezultă din figura 6, realizîndu-se cheltuieli de industrializare minime.

Din exemplele citate rezultă în mod evident că, pentru realizarea operativă a unei producții de medicamente la un preț de revenire avantajos, trebuie asigurate următoarele condiții:

— existența unor instalații universale în care în minimum de timp să se poată asigura condițiile necesare industrializării unui produs nou;

— existența unui proces tehnologic de laborator elaborat în condiții optime, atît sub aspectul posibilităților tehnologice de industrializare, ținînd seamă de aparatura existentă în instalațiile universale de producție, cît și al eficienței economice a procedeului, eficiență determinată de alegerea unor materii

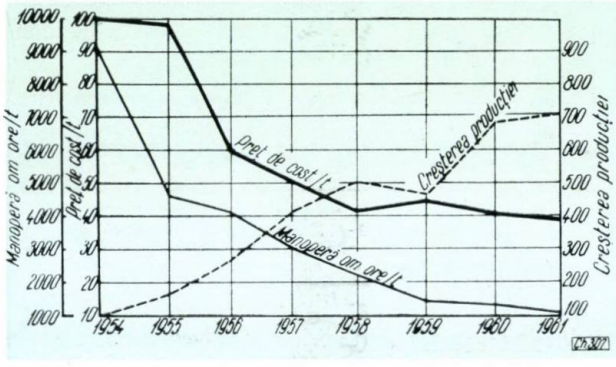


Fig. 5.

prime ieftine și nedeficitare, a unor solvenți ieftini și ușor de recuperat, precum și stabilirea unor căi de preparare în care randamentele pe faze să fie optime, iar numărul de faze minim;

— asigurarea producției anuale în campanii de cît mai scurtă durată, pe șarje cît mai mari, astfel ca și cheltuielile de industrializare pe unitatea de produs să fie minime.

Din acest punct de vedere, considerăm că în limite raționale, asigurînd reproductibilitatea procesului, trebuie trecut cu curaj la folosirea unor vase de reacție de capacități cît mai mari, pentru a atinge nivelul șarjelor minime economice, nivel de la care reducerea în continuare a prețului de cost trebuie orientată în principal pe chimismul reacțiilor procesului respectiv. Și, dacă sub aspectul alegerii procedeului și al randamentelor de reacție problemele sînt foarte complexe și variate, ele diferind de la un produs la altul, problema reducerii prețului de cost prin realizarea unor cheltuieli minime de industrializare constituie o problemă generală valabilă pentru majoritatea produselor. De aceea această majoră sursă de reducere a prețului de cost, care pe ansamblul industriei de medicamente poate duce la realizarea unor economii importante, trebuie să constituie o preocupare deosebită în dezvoltarea acestei ramuri industriale.

Întrucît în industria de medicamente ponderea principală o au medicamentele de sinteză sau semisinteză, atît ca număr de sortimente cît și valoric, problema realizării unor instalații universale pentru această categorie de medicamente constituie obiectul celor mai largi dezbateri în literatura de specialitate apărută în ultimii zece ani [4, 5, 6, 7]. O prezentare sumară a tuturor soluțiilor propuse și o analiză comparativă a acestora ar depăși cadrul unui articol, așa încît ne rezumăm la analiza cîtorva, pe care le considerăm mai reprezentative, și la propunerea unei soluții pe care o considerăm corespunzătoare cerințelor actuale ale acestui sector industrial în condițiile țării noastre, adică în premisele dezvoltării unei industrii de medicamente moderne, care, pe baza gamei variate de materii prime pe care le oferă industria chimică, să producă medicamente de bună calitate, ieftine și în cantități suficiente pentru uzul uman și pentru uzul zooveterinar.

Majoritatea instalațiilor universale descrise în literatură folosite la fabricarea medicamentelor de sinteză au la bază următoarele principii:

a) Specificul fabricării medicamentelor de sinteză constă în faptul că, în cele mai multe cazuri, aceasta decurge în sistem discontinuu, prin însumarea unor procese fundamentale care au loc în faza lichidă. Procesele continue sau cele în fază solidă sau gazoasă sînt rare excepții în acest sector.

b) Toate procesele și operațiile necesare sintezei medicamentelor se pot realiza într-o aceeași aparatură în hale comune pentru mai multe fabricații în paralel; fac excepție procesele de hidrogenare sub presiune, lucrările cu sodiu metalic sau reacțiile, Grignard — pentru care trebuie amenajate construcții speciale, cu trei pereți armați, un perete și acoperișul zburător —, precum și lucrări cu acid cianhidric sau cu alte substanțe deosebit de toxice, pentru care sînt necesare încăperi dotate cu instalații de ventilație adecvată. Și în cazul acestor excepții, aparatura este tipizată pentru un anumit proces.

c) Ținînd seamă de acțiunea corosivă a materiilor prime folosite și de condițiile de puritate cerute produsului finit, aparatura utilizată în general în instalațiile universale pentru sinteza medicamentelor este confecționată din oțel inoxidabil și din oțel emailat, folosindu-se de la caz la caz utilaj confecționat dintr-unul sau din celălalt material.

d) La montajul aparaturii în halele de fabricație se folosește principiul fluxului vertical, pentru a reduce numărul de pompe necesare transvazării masei de reacție dintr-un vas într-altul. În acest scop, halele sînt prevăzute cu patru nivele utilizate în modul următor:

— la nivelul 4 se montează vasele de măsură pentru alimentarea vaselor de reacție care se află la nivelul 3, împreună cu schimbătoarele de căldură și cu vasele de captare;

— la nivelul 2 se montează vasele de recepție în care masa de reacție, rezultată la nivelul 3, poate fi prelucrată mai departe în vederea separării prin cristalizare a produsului util;

— la nivelul 1 (parter) se montează centrifugele din oțel inoxidabil sau din oțel cauciucat, montejusurile, pompele și vasele de siguranță necesare alimentării vaselor de măsură, precum și instalațiile de uscare și măcinare, în încăperi separate.

e) Alimentarea vaselor de reacție de la nivelul 3 și a vaselor de recepție de la nivelul 2 cu materiale

solide se realizează prin transportul lor în conteinere mobile, care sînt ridicate pe verticală cu ajutorul ascensoarelor.

f) Atît vasele de reacţie cît şi cele de recepţie sînt reactoare obişnuite, prevăzute cu manta şi agitator şi ştuţ de evacuare la fund, pentru a putea fi folosite într-un număr cît mai mare de cazuri, atît pentru reacţii chimice cît şi pentru operaţii fizice.

g) Filtrele-presă, filtrele-nuce, filtrele basculante, conteinerele şi pompele sînt montate pe roţi, pentru a putea fi deplasate cît mai uşor de la un reactor la altul.

h) Reactoarele sînt deservite de următoarele instalaţii distribuite pe reţele magistrale: apă, abur, solă, aer comprimat, vid, iar în unele cazuri gaz inert şi încălzire cu amestecul eutectic difenil-difeniloxid.

Eficienţa economică a acestor instalaţii depinde în foarte mare măsură de gradul de flexibilitate şi de modul de organizare a producţiei. Din acest ultim punct de vedere se desprind, din datele publicate, două concepţii distincte, şi anume:

— Realizarea unor instalaţii-tip, alcătuite dintr-un reactor cu schimbător de căldură şi vas de captare şi cu un număr de vase de măsură corespunzător, sub care se montează vasul de recepţie şi filtrul-presă sau centrifuga, este prima concepţie de organizare a producţiei în halele universale. Conform acestei concepţii se montează într-o hală universală cîteva instalaţii-tip din oţel inoxidabil de diferite mărimi şi un număr echivalent de staţii-tip din oţel emailat. Avantajul acestui sistem de lucru constă în faptul că, pentru intrarea în producţie a unui nou produs, sînt necesare modificări sau adaptări minime, care nu implică un număr mare de ore de montaj, în care aparatura să nu poată fi utilizată. Dezavantajul important al acestui sistem constă în realizarea unui indice extrem de scăzut de utilizare a întregii hale, respectiv într-o investiţie iniţială mare. Un alt dezavantaj constă în faptul că fiecare fază, în funcţie de volumul reactanţilor şi de natura chimică a acestora, decurge într-o altă instalaţie-tip din email sau din oţel inoxidabil de o anumită capacitate, volumul de manipulare de la o instalaţie la alta fiind mare.

— Realizarea unor montaje adecvate fiecărei fabricaţii este o a doua concepţie de organizare a producţiei în halele universale. Avantajul principal al acestui sistem de lucru constă în faptul că se obţine un indice superior de utilizare a aparaturii şi a halei de fabricaţie faţă de cazul anterior. De asemenea, în acest caz mecanismul manipulărilor produşilor intermediari este redus la minimum, aspect ce nu trebuie trecut cu vederea ţinînd seamă de toxicitatea produselor cu care se lucrează. În această ipoteză, utilajele de diferite mărimi se ţin într-un depozit în afara halei şi se montează în funcţie de necesitate.

După această concepţie de lucru, numărul de utilaje auxiliare reactorului propriu-zis (schimbătoare de căldură, vase de captare, filtre, pompe etc.) este mult mai redus decît în primul caz. Dezavantajul principal pe care îl prezintă această variantă constă în faptul că, pentru demontarea unei instalaţii şi montarea alteia, este necesar un timp destul de mare, în care nici hala şi nici utilajele nu sînt folosite. În această variantă este necesar un număr mai mare de instalatori, mecanici, electricieni etc., care să lucreze simultan la desfacerea şi refacerea legăturilor dintre aparate, precum şi ale celor dintre aparate şi magistralele de utilităţi, fapt ce duce în final la investiţii iniţiale mai mici, dar la cheltuieli de întreţinere mai mari.

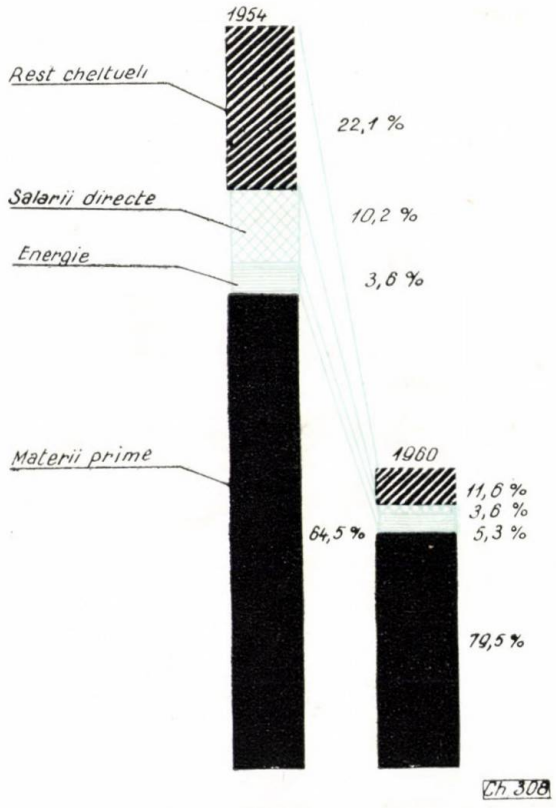


Fig. 6.

Considerăm că, la nivelul posibilităţilor actuale pe care le oferă tehnica, această ultimă variantă poate fi îmbunătăţită substanţial printr-o serie întreagă de simplificări, care pot asigura cu investiţii reduse o flexibilitate maximă a întregii fabricaţii, realizîndu-se astfel cheltuieli de industrializare minime.

Acestea sînt:

a) Înlocuirea întregului sistem de vase de măsură la ultimul nivel al halei cu montejusurile, pompele şi vasele de siguranţă corespunzătoare, prin contoare cu dublă înregistrare, instalate pe magistralele centrale.

b) Înlocuirea legăturilor rigide între vasele de reacţie sau dintre acestea şi punctele de alimentare cu conducte flexibile din oţel, oţel inoxidabil, cauciuc sau materiale plastice.

c) Înlocuirea sistemului actual de legătură dintre conducte şi aparate cu flanşe, prin semiacuplări tip baionetă, etanşe şi prevăzute cu supape de siguranţă automate, care opresc trecerea fluidelor la desfacerea semiacuplărilor.

d) Deplasarea aparaturii de-a lungul halei sau în afara ei, în funcție de necesități, cu ajutorul unui pod rulant manual sau electric.

În cele ce urmează se expun cîteva detalii în legătură cu cele menționate (*a*, *b*, *c*, *d*).

a) Dacă din punctul de vedere al investițiilor, înlocuirea vaselor de măsură cu întregul utilaj de deservire prin contor cu dublă înregistrare nu aduce economii importante, din punctul de vedere al operativității în exploatare și al posibilității de respectare strictă a consumurilor specifice, considerăm că această înlocuire este deosebit de eficientă. De la parcul central de rezervoare, care trebuie să existe în cadrul oricărei industrii de medicamente de sinteză, materiile prime lichide sînt trimise prin conducte confecționate din materiale adecvate în hala de fabricație, unde sînt dispuse central pe două nivele. Pentru a renunța la pompe, și mai ales la întreținerea acestora, parcul de rezervoare trebuie să fie menținut sub o ușoară suprapresiune, care să asigure ridicarea lichidelor la ultimul nivel al halelor. Întrucît solvenții trebuie ținuți sub presiune de azot și întrucît transvazările cu ajutorul gazelor comprimate în procesul de fabricație sînt frecvent folosite, iar unii intermediari sînt ușor oxidabili, ni se pare rațional ca în cadrul unui complex de medicamente de sinteză să fie amplasată și o fabrică de oxigen prin distilarea aerului lichid, de la care azotul rezultat ca deșeu ar putea să fie folosit ca agent de transvazare pentru întreaga instalație. În aceste condiții se evită posibilitatea unor accidente determinate de folosirea din greșeală a aerului comprimat în locul unui gaz inert. Pe conductele magistrale din hala universală se montează din loc în loc contoare cu dublă înregistrare, prevăzute cu dispozitiv de aducere la zero și cu însumător. Aceste contoare, prevăzute cu roți ovale și cuplaj magnetic fără presetupă, sînt confecționate din materiale corespunzătoare pentru acizi, solvenți și alcalii și funcționează la presiuni pînă la 40 atmosfere și temperaturi pînă la 160°C.

Pentru un diametru al conductei de 20 mm, un asemenea contor măsoară 5—50 l/min, cea mai mică cantitate ce o poate măsura fiind 0,1 l. Dispozitivul de însumare, care merge pînă la 999 999 l, permite un control corect al consumurilor specifice pe fiecare schimb de lucru.

Pentru stabilirea numărului de conducte magistrale cu materii prime lichide necesare unei hale universale de sinteză, s-au examinat procesele tehnologice a 50 de medicamente, ajungîndu-se la frecvențele redate în tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Denumirea produsului	Numărul de medicamente care îl consumă, %
1	Acid sulfuric	70
2	Hidroxid de sodiu, soluție	66
3	Alcool etilic	62
4	Acid clorhidric	58
5	Acid acetic	46
6	Benzen	34
7	Alcool metilic	32
8	Amoniac, soluție	28
9	Acetonă	22
10	Toluen	20
11	Acid azotic	16
12	Anhidridă acetică	16
13	Acid clorsulfonic	16
14	Acid formic	14
15	Benzină de extracție	12
16	Alcool izopropilic	10
17	Butanol	8
18	Acetat de etil	8
19	Cloroform	6
20	Dicloretan	4
21	Hidroxid de potasiu, soluție	4
22	Acetaldehidă	2

Din examinarea tabelei 2 rezultă că, cu ajutorul a șapte conducte de materii prime, pot fi acoperite produsele lichide necesare pentru industrializarea a 70% din medicamentele de sinteză curente, iar cu ajutorul a zece conducte pot fi acoperite produsele lichide care intră în fabricarea a 80% din medicamentele de sinteză. Acești indici au o valoare orientativă și trebuie definitivați pe fiecare hală universală în parte, pe un profil de fabricație mai bine conturat. În orice caz apare rațională lăsarea unuia sau a două circuite libere pentru folosirea lor după necesități.

b) Înlocuirea tuturor legăturilor rigide între vase, sau dintre acestea și conductele magistrale cu materii prime și utilități, cu racorduri flexibile constituie o simplificare considerabilă a operațiilor de montare și demontare a utilajelor și o economie serioasă de conducte, în sensul că, cu ajutorul aceluiași flexibil, de exemplu mantaua vaselor, poate fi alimentată succesiv cu solă, apă sau abur, cuplînd flexibilul de la o magistrală la alta. Tuburile flexibile se confecționează din oțel obișnuit (pentru utilități, acid sulfuric concentrat, soluții alcaline și majoritatea solvenților), din oțel inoxidabil (pentru acizi organici și acid azotic), din cauciucuri sintetice (pentru acid clorhidric, acid sulfuric diluat), sau din politetrafluoretilenă (pentru toate substanțele chimice, organice și anorganice, în afară de sodiul metalic la temperaturi între —70 și + 250°C).

Datorită faptului că tuburile flexibile din oțel sau din oțel inoxidabil (fig. 7) acoperă cea mai mare parte din nevoile unor instalații pentru sinteza medicamentelor, acestea pot constitui, împreună cu tuburile din cauciucuri sintetice, elementele de racord de bază pentru aceste instalații, urmînd ca în cazuri cu totul izolate numai pentru legăturile dintre vase să se folosească un racord de politetrafluoretilenă.

În tabela 3 sînt indicate principalele caracteristici ale tuburilor flexibile din oțel obișnuit sau inoxidabil.

În afara tipurilor indicate în tabela 3 se mai fabrică și tipuri extraflexibile avînd aceleași caracteristici de rezistență și o rază de curbură mai mică cu circa 40% decît cea indicată pentru tipurile obișnuite.

c) Înlocuirea flanșelor cu dispozitive de semiacuplare prezintă marele avantaj că un asemenea racord se poate face sau desface în cîteva secunde

fără să fie necesară folosirea vreunei scule în acest scop. Semiacuplările de tip baionetă, prevăzute cu supape de închidere, sînt rezistente la presiuni de peste 100 at şi împiedică curgerea lichidului la desfacerea cuplelor. Toate racordurile de la un vas de reacţie pot fi desfăcute de operator în cîteva minute, fără să mai fie necesar numărul mare de instalatori folosiţi la facerea sau desfacerea legăturilor de la vasele de reacţie sau de la anexele lor.

d) Montarea unui pod rulant în dreptul nivelului 4 al halelor universale, care nu mai este utilizat pentru vasele de măsură, permite deplasarea oricărui aparat pe nivelele 2 şi 3 în funcţie de necesităţile unei fabricaţii date. Un pod rulant manual are o viteză de deplasare de peste 5 m/min, fapt care asigură o operativitate destul de mare în montarea şi demontarea utilajelor.

Ţinînd seamă de toate aceste dispozitive, propunem tipul de hală universală reprezentat în figura 8, în două variante, *A* şi *B*: varianta *A* cu vase de reacţie

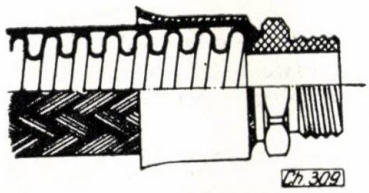


Fig. 7.

avînd o capacitate maximă de 3 000 l şi varianta *B* cu vase de reacţie avînd o capacitate maximă de 10 000 l, considerînd gabaritele şi greutăţile maxime pentru vasele de oţel emailat conform datelor din tabela 4.

În această hală, care conţine trei nivele, la nivelele 2 şi 3 sînt montate reactoarele în două şiruri de-a lungul conductelor de utilităţi şi de materii prime lichide. Coridorul central de sub aceste conducte serveşte numai la efectuarea racordurilor şi la manipularea robinetelor de alimentare a vaselor aşezate pe cele două părţi ale coridorului, şi ca atare trebuie pardosit cu material antiacid. Alimentarea cu produse solide, precum şi urmărirea parametrilor tehnologici (temperaturi, presiuni, *p*H etc.) se fac prin cele două coridoare laterale construite în consolă. În afara acestora, în dreptul nivelelor 2 şi 3 se află cîte un balcon de refugiu în caz de accident. Deasupra coridoarelor de la nivelul 3 se montează instalaţiile de ventilaţie, care sînt comandate din zonele de lucru. Tot aici se montează şi injectoarele cu abur pentru obţinerea vidului, prevăzute, de asemenea, cu comenzi individuale din zonele de lucru. La nivelul 1 (parter), nemaifiind necesare montejusurile pentru vasele de măsură, suprafaţa este utilizată la deservirea centrifugelor montate central. Dedesubtul unuia dintre cele două coridoare în consolă de la nivelul 2, se amplasează în încăperi închise uscătoarele şi instalaţiile de măcinare şi sitare.

Într-o asemenea hală, montarea unei instalaţii pentru un produs nou se realizează în cîteva ore, pe baza unei simple machete, întocmită de tehnologul halei. În acest scop, tehnologul trebuie să deţină pentru fiecare utilaj existent în dotarea halei o machetă la o scară potrivită, avînd în evidenţă separată machetele utilajelor montate şi ocupate de cele libere sau devenite disponibile. Pe baza bilanţului de materiale calculat la mărimea şarjei propuse, tehnologul alege aparatura necesară şi o amplasează într-o machetă de ansamblu, pe care o predă mecanicului-montor. Cu ajutorul podului rulant, noua instalaţie se poate amplasa, conform machetei, într-un timp foarte scurt, racordurile între vase şi dintre acestea şi conductele de utilităţi şi materii prime lichide urmînd să fie făcute de operatori în cîteva minute, fără să fie necesară nici un fel de sculă. Pe baza acestui sistem, întreruperile provocate de modificarea unor instalaţii existente se reduc de la cîteva zile la cîteva ore,

Tabela 3

Temperatura maximă de lucru pentru oţel 400°C
Temperatura maximă de lucru pentru oţel aliat 500°C
Temperatura maximă de lucru pentru oţel inoxidabil 700°C

Tuburi simple				Tuburi cu o ţesătură metalică exterioară		
Diametrul interior, mm	Greutatea, g/mm	Raza de curbură minimum, mm	Presiunea de exploatare, at	Greutatea, g/m	Raza de curbură minimum, mm	Presiunea de exploatare, at
10	475	280	28	620	400	90
12	610	300	22	800	420	75
15	720	340	17	900	480	55
20	1 130	390	13	1 490	550	40
25	1 310	430	11	1 720	600	33
30	1 880	480	9	2 495	680	28
35	2 110	520	8	2 790	730	23
40	2 550	550	7	3 360	770	20
45	2 790	590	6	3 665	830	18
50	3 020	620	5	3 955	870	16
60	3 500	680	4,5	4 725	950	12
75	6 170	770	4	8 145	1 080	7
100	7 850	900	3	8 565	1 120	5
125	9 540	1 050	2,5	10 270	1 260	4,5
150	16 010	1 150	2	19 500	1 610	3,5
175	18 340	1 280	2	22 280	1 800	3

Tabela 4

Capacitatea, l	250	500	1 000	1 200	1 500	2 000	2 500	3 000	6 000	8 000	10 000
Înălţimea totală, inclusiv electromotor, mm	2 250	2 350	2 360	2 560	2 880	2 890	3 055	3 255	4 230	4 330	4 880
Greutatea totală, kg	1 100	1 300	1 440	1 590	1 820	2 820	3 130	3 500	6 500	7 500	8 000

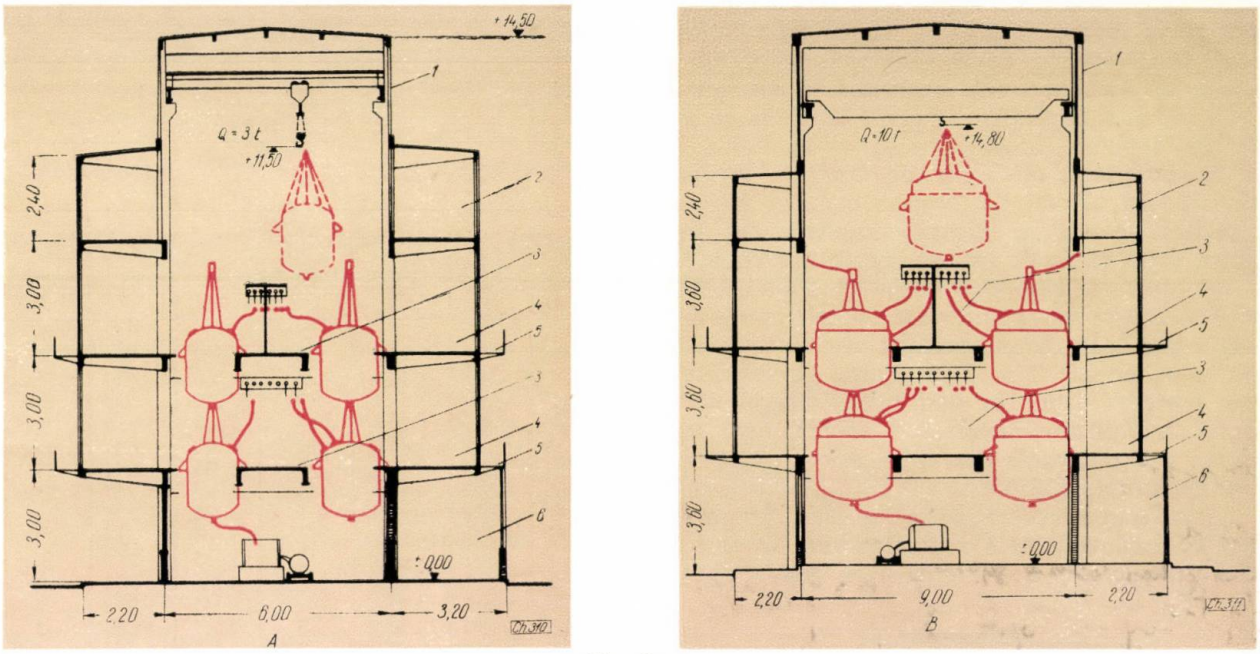


Fig. 8:

1 — luminator; *2* — cameră ventilaţie; *3* — zonă de deservire cu utilităţi şi materii prime lichide; *4* — zonă de circulaţie şi supraveghere; *5* — balcon de refugiu; *6* — spaţiu pentru uscare-măcinare.

iar atelierele mecanice mari, necesitate de actualele tipuri de hale universale, se reduc simţitor.

Această propunere, menită să contribuie la reducerea cheltuielilor de industrializare a medicamentelor de sinteză, considerăm că trebuie să constituie o bază de discuţii pentru găsirea soluţiei celei mai economice în vederea realizării de noi medicamente în ritmul cerut de necesităţile terapeuticii moderne.

Bibliografie

1. Kuraşov, S. V. În: Med. Rabotnik, februarie, 1962, p. 99.
2. Bogue, Y. În: Manufact. Chem., nr. 2, febr. 1962, p. 52.
3. Delektorski, N. V. În: Med. Prom., nr. 11, noiembrie, 1961, p. 62.
4. Nolan, E. I. În: I.E.C. **44**, nr. 12, dec. 1952, p. 2 832.
5. Kalph, J., Berner, L. şi Roll, J. În: I.E.C. **44**, nr. 12, dec. 1952, p. 2 819.
6. Cooper, H. B. M. şi Mc. Intire, W. C. În: I.E.C. **44**, nr. 12, dec. 1952, p. 2 814.
7. Szava, I. şi Arany, I. În: Mag. Kemik. Lapja nr. 9, sept. 1959, p. 361.

Dintr-o analiză a eficienţei economice a cercetărilor în domeniul medicamentelor în străinătate, rezultă următoarele concluzii:

Datorită faptului că în activitatea de cercetare în domeniul medicamentelor cunoştinţele actuale cu privire la relaţiile dintre structura chimică şi activitatea biologică sînt foarte limitate, este foarte greu de conceput o structură chimică anumită, care să determine o activitate biologică certă. De aceea căile de cercetare pentru elaborarea unui medicament nou sînt variate şi multiple. Uneori se consideră modul de acţiune a medicamentelor existente şi se propun spre sintetizare compuşi care să aibă activităţi sporite. Alteori se consideră cunoştinţele actuale asupra proceselor biologice care au loc în cursul unor afecţiuni şi se emit ipoteze pentru elaborarea unor substanţe noi, a căror structură chimică se presupune că ar avea vreo influenţă în aceste mecanisme. O a treia cale, destul de frecventă în cercetările în domeniul medicamentelor, constă în elaborarea unei clase de substanţe noi şi testarea acestora printr-un sistem organizat şi operativ de descoperire a unei anumite activităţi biologice. Aceste situaţii au dus în final la faptul că numărul de substanţe noi sintetizate şi testate pentru găsirea unor medicamente noi este foarte mare în raport cu rezultatele pozitive obţinute. După unele date statistice, destul de incomplete, în anul 1958, pe plan mondial, au fost sintetizate şi supuse testării aproximativ 115 000 substanţe noi, dintre care numai 44 au devenit medicamente. În unele ţări, în medie, la 3 000 substanţe noi sintetizate şi testate biologic, una a devenit medicament.

Datorită volumului uriaş de muncă pe care îl implică elaborarea unui medicament nou, activitatea de cercetare este foarte sistematic organizată pentru a se asigura pe cît posibil o eficienţă economică optimă. În acest sens, în unele ţări s-a reuşit ca elaborarea unei substanţe noi, precum şi testarea ei biologică sumară, care să indice dacă produsul prezintă interes din punct de vedere terapeutic, să se realizeze în medie în 400 ore om.

În literatura de specialitate se publică numeroase exemple în care activitatea de cercetare s-a încheiat după eforturi susţinute cu rezultate negative. Astfel, sectorul farmaceutic din cadrul concernului englez «Imperial Chemical Industries» a cheltuit 700 000 de lire pentru găsirea unui medicament antivirotic fără să se obţină vreun rezultat pozitiv.

Personalul antrenat în activitatea de cercetare variază de la o ţară la alta între 7 şi 13% din numărul total de salariaţi ai industriei de medicamente din ţara respectivă. Costul cercetărilor variază de asemenea, pe ţări, între 8,3 şi 9,5% din valoarea vînzărilor, acest cost variind între limite mult mai largi de la o întreprindere la alta (de la 5 pînă la 16%). An de an cheltuielile de cercetare sporesc în medie cu circa 20%. Raportul dintre cercetătorii cu studii superioare şi personalul necalificat este de 1:2 în Anglia, 1:0,65 în Canada şi 1:0,8 în S.U.A. Costul cercetărilor în domeniul medicamentelor variază, după datele publicate, între aproximativ 17 500 ruble pe cap de cercetător în Anglia şi 36 000 ruble în S.U.A.

Viaţa medie a unui medicament nou este de 3—4 ani, neputîndu-se afirma pentru nici unul dintre medicamentele existente că nu poate fi înlocuit cu altul mai bun. În acest sens, aproape întotdeauna primul medicament dintr-o nouă serie, deşi la data apariţiei prezintă cele mai multe avantaje faţă de medicamentele existente cu indicaţii similare, are viaţa cea mai scurtă, întrucît activitatea de cercetare nu se opreşte niciodată la descoperirea unei clase noi, ci, dimpotrivă, se extinde pe o gamă largă de derivaţi, în vederea găsirii unor produse din ce în ce mai active şi ca urmare şi mai economice. Astfel, în numai patru ani de la apariţia primului diuretic din seria clorotiazidului, care se administra sub formă de comprimate de 250 mg, s-a ajuns după alţi trei derivaţi, ce se administrează în doze de 10—50 ori mai mici, la ultimul, care se administrează în doze de 500 ori mai mici.

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

Unele măsurători viscozimetrice la soluţii diluate de polimeri

Florenţa Florea şi L. Cociumian

Viscoziometria prezintă un interes crescînd, atît în cercetare cît şi în tehnologie, pentru caracterizarea şi controlul producţiei unor materiale larg folosite, ca: materiale plastice, cauciuc, lubrifianţi, combustibili, lacuri, vopsele etc.

În cercetarea ştiinţifică măsurarea viscozităţii a devenit foarte importantă, dînd indicaţii preţioase asupra noilor produse sintetizate şi prelucrării lor.

În domeniul practic, în industria de materiale plastice, determinările de viscozitate devin tot mai indispensabile pentru urmărirea şi controlul fabricaţiei.

În momentul de faţă, ţara noastră este producătoare de produşi macromoleculari. În viitorul cel mai apropiat se vor produce cantităţi industriale importante; din aceste motive, datoria cercetătorilor şi inginerilor care lucrează în acest domeniu este de a găsi cele mai bune mijloace de transmitere a unităţii de viscozitate şi de măsurare a mărimilor legate de curgere.

Ţinînd seamă de noile metode de determinare continuă a viscozităţii lichidelor, este necesar să se cunoască principiul, aparatajul şi metodica de determinare a viscozităţii acestora în instalaţiile care vor dota laboratoarele uzinelor producătoare de materiale plastice.

În lucrarea de faţă vom prezenta metodele folosite de autori în laborator pentru determinarea valorii K la PCV şi a greutăţii moleculare la poliolefine.

A. Determinarea valorii K la PCV

În ţara noastră, mărimea moleculară a PCV se caracterizează exclusiv prin valoarea K, care este dată de relaţia lui H. Fikentscher, dedusă pe cale empirică:

$$\frac{\log \eta_{rel}}{C} = \frac{75\ K^2}{1 + 1{,}5\ K_c} + K, \qquad (1)$$

în care:

η_{rel} este viscozitatea relativă;

C — concentraţia de PCV, g/100 ml soluţie. Valoarea K obţinută se multiplică cu 10^3.

Măsurătorile viscozimetrice se efectuează cu viscozimetrul Höppler cu bila 2 la 20°C, utilizîndu-se soluţii în ciclohexanonă de 1 g polimer în 100 ml solvent.

Pentru determinarea viscozităţii se prescrie, în conformitate cu recomandarea ISO, viscozimetrul Ubbelohde, ca viscozimetru de referinţă, sau oricare alt aparat cu care se pot obţine rezultate identice.

Deoarece viscozimetrul Ubbelohde este un viscozimetru care nu se găseşte în toate unităţile producătoare de PCV, şi totodată folosirea lui este mai dificilă decît a altor tipuri de viscozimetre, în laborator s-au efectuat măsurători viscozimetrice pe alte tipuri de viscozimetre, care se găsesc la îndemînă şi a căror manipulare este mai simplă.

Astfel s-au făcut măsurători pe viscozimetrul Höppler cu bilele 1 şi 2 şi pe reoviscozimetrul Höppler cu sarcina $P = 10$, 20, 30, 40 g/cm².

Valoarea K obţinută cu viscozimetrul Höppler cu bilele 1 şi 2 şi reoviscozimetrul Höppler cu $P = 10$, 20, 30, 40 g/cm² nu trebuie să difere de valoarea K obţinută cu viscozimetrul Ubbelohde cu mai mult de $\pm$ 0,5.

Experimentările au fost făcute pe următoarele loturi de PCV indigene şi străine:

Tabela 1

VALOAREA K OBŢINUTĂ CU DIFERITE TIPURI DE VISCOZIMETRE PENTRU SOLUŢII DE 1% DE PCV ÎN CICLOHEXANONĂ

Nr. crt.	Tipuri de PCV	Valoarea K determinată prin:						
		U	H_1	H_2	R_{10}	R_{20}	R_{30}	R_{40}
1	E 61	59,2	58,9	58,4	60,5	59,2	59,2	61,9
2	R	62,8	62,8	61,5	63,9	63,9	62,8	64,9
3	S 67	65,8	(67,0)	65,2	(67,2)	65,5	66,3	(67,7)
4	K	67,4	66,9	66,5	68,1	67,9	67,9	69,7
5	EM 65-70	69,5	69,8	68,6	70,5	69,8	69,5	70,9

U = viscozimetrul Ubbelohde – capilara 1;
H_1 = viscozimetrul Höppler cu bila 1;
H_2 = viscozimetrul Höppler cu bila 2;
R_{10} = reoviscozimetrul Höppler cu eprubete 0,01, $P = 10$ g/cm²;
R_{20} = reoviscozimetrul Höppler cu eprubete 0,01, $P = 20$ g/cm²;
R_{30} = reoviscozimetrul Höppler cu eprubete 0,01, $P = 30$ g/cm²;
R_{40} = reoviscozimetrul Höppler cu eprubete 0,01, $P = 40$ g/cm².

Din analiza rezultatelor din tabela 1 se desprind următoarele:

a) Numai rezultatele obţinute cu viscozimetrul Höppler cu bila 1(H_1) şi cu reoviscozimetrul Höppler cu sarcinile $P = 20$ (R_{20}), respectiv $P = 30$ (R_{30}) g/cm², coincid în limitele erorilor experimentale cu cele obţinute cu viscozimetrul Ubbelohde.

Diferenţele sînt mici, şi anume:

Δ val. K pentru H_1 faţă de $U = \pm$ 0,3... −0,5;
Δ val. K pentru R_{20} faţă de $U = \pm$ 0,5... −0,5;
Δ val. K pentru R_{30} faţă de $U = \pm$ 0,5... 0,0.

Deci abaterile se încadrează în limitele de $\pm$ 0,5 unităţi de valori K, abateri pe care le considerăm acceptabile.

b) Rezultatele obţinute cu viscozimetrul Höppler cu bila 2 (H_2) diferă cu $-0{,}6\ldots -1{,}2$ unitate K de cele obţinute cu viscozimetrul Ubbelohde. Faptul că toate diferenţele sînt cu semnul minus denotă că rezultatele obţinute cu H_2 sînt însoţite de o eroare sistematică; considerăm că mărimea acestei erori este destul de mare pentru ca măsurătorile cu H_2 să nu fie indicate pentru caracterizarea greutăţii moleculare a PCV.

Rezultatele obţinute cu reoviscozimetrul Höppler cu sarcini de forfecare de 10 g/cm^2(R_{10}), respectiv 40 g/cm^2(R_{40}), diferă considerabil de cele obţinute cu viscozimetrul Ubbelohde, şi anume:

Δ val. K pentru R_{10} faţă de $U = \pm 0{,}7\ldots +1{,}5$;

Δ val. K pentru R_{40} faţă de $U = \pm 1{,}4\ldots +2{,}7$.

Presupunem că la sarcini de forfecare mici (R_{10}), diferenţele cu semnul plus pun în evidenţă micile frecări care au loc în aparat, iar la R_{40} timpul de cădere a bilei în solventul pur este prea mic, astfel încît eroarea relativă de cronometrare devine mare, ceea ce introduce o eroare sistematică în determinări.

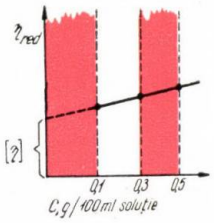


Fig. 1. Dreapta trece prin toate viscozităţile reduse.

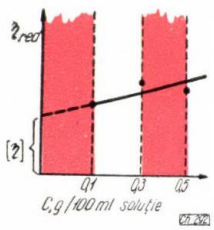


Fig. 2. Dreapta nu trece prin toate viscozităţile reduse.

S-a mai studiat şi influenţa concentraţiei de PCV asupra rezultatelor obţinute cu diferite viscozimetre.

În tabela 2 sînt redate rezultatele obţinute cu viscozimetrele U,H_1 şi reoviscozimetrul H la soluţii de PCV de 0,5%, în comparaţie cu cele de 1%. Se remarcă că diferenţele între valorile K determinate cu viscozimetrul U la soluţiile de 0,5%, respectiv 1%, sînt mici (+0,6 unităţi K), însă ele au acelaşi semn, plus.

Această observaţie este în concordanţă cu cele menţionate de K. Thinius (Chemische Technik, februarie 1952), care arată că relaţia lui H. Fikentscher nu este riguros exactă la concentraţia de 0,5% PCV.

Timpul necesar determinării cu reoviscozimetrul H este mult mai mic decît cu U sau H_1 (tabela 3), deoarece există şi posibilitatea de a termostata două probe în paralel.

În ţara noastră măsurătorile viscozimetrice în vederea determinării valorii K la PCV se fac în conformitate cu normele interne ale M.I.P.C. 1673–61 pentru PCV emulsie şi 1949–60 pentru PCV suspensie – cu viscozimetrul Höppler cu bila 2 la 20°C în ciclohexanonă.

Din cele expuse reiese că măsurătorile viscozimetrice – în vederea determinării valorii K cu o mai mare precizie – se pot efectua cu unul dintre următoarele viscozimetre:

Tabela 2

VALOAREA K DETERMINATĂ CU VISCOZIMETRELE UBBELOHDE, HÖPPLER ŞI NEOVISCOZIMETRUL HÖPPLER CU SOLUŢII DE 0,5 ŞI 1% DE PCV

Nr. crt.	Denumirea probei de PCV	Valoarea K							
		Ubbelohde		Höppler		Reoviscozimetrul Höppler			
						R_{20}		R_{30}	
		0,5%	1,0%	0,5%	1,0%	0,5%	1,0%	0,5%	1,0%
1	E 61	59,8	59,2	59,2	58,9	59,8	59,2	59,9	59,9
2	R	63,2	62,7	63,5	62,8	63,3	63,2	63,2	62,8
3	S 67	66,4	65,8	—	—	65,7	65,5	66,3	66,3
4	EM 65–70	70,1	69,9	69,8	69,8	69,7	69,8	70,3	69,5
5	K	—	—	66,9	66,9	68,2	67,9	68,2	67,9

1. Viscozimetrul Ubbelohde, capilara 1, care are următoarele caracteristici:

- diametrul capilarei: 0,61 – 0,65 mm;
- lungimea capilarei: 90 mm;
- volumul măsurat: 5,7 mm;
- presiunea medie: 130 mm.

2. Viscozimetrul Höppler, model BA, cu bila 1.

Tabela 3

DURATA MEDIE A UNEI DETERMINĂRI CU DIFERITE VISCOZIMETRE

Viscozimetrul (simbol)	Durata medie (min)
U	50
H_1	25
R_{20}	5
R_{30}	4

3. Reoviscozimetrul Höppler cu fiola 0,01 şi cu sarcina P = 20 g/cm^2 sau 30 g/cm^2.

4. Oricare alt viscozimetru cu care se obţin rezultate care nu diferă cu mai mult de $\pm$ 0,5 unităţi K faţă de cele obţinute cu viscozimetrul Ubbelohde.

B. Determinarea greutăţii moleculare la poliolefine

Măsurătorile viscozimetrice la poliolefine în soluţii diluate ne dau o indicaţie asupra greutăţii moleculare medii gravimetrice. Pentru a determina greutatea moleculară, este necesar să cunoaştem viscozitatea intrinsecă [η] a polimerului, care se află prin extrapolare, deoarece măsurătorile viscozimetrice se fac la diferite concentraţii.

Fiecărei concentraţii îi corespunde o viscozitate redusă, exprimată prin relaţia:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{rel} - 1}{C}, \qquad (2)$$

în care

η_{red} este viscozitatea redusă;

η_{rel} – viscozitatea relativă;

C – concentraţia în g la 100 ml soluţie.

Pe hîrtie milimetrică, în coordonate rectangulare, avînd pe ordonate η_{red} şi pe abscise C, alegîndu-se scările convenabile, se trasează din datele măsurătorilor curba $\eta_{red} = f(C)$.

Dacă determinările se fac în mod corect, rezultă o dreaptă. Această dreaptă se extrapolează la concentraţia 0, care este tocmai viscozitatea intrinsecă [η].

Valoarea viscozităţii intrinsece măsurată pe ordonată se introduce într-o formulă de forma celei a lui Staudinger:

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \qquad (3)$$

în care α şi K sînt două constante caracteristice fiecărui solvent şi polimer.

Exemplu. Pentru polipropilenă s-a folosit ca solvent decalina – la trei concentraţii (0,1; 0,3; 0,5 g/100 ml) – măsurătorile viscozimetrice executîndu-se la 135°C cu viscozimetrul Ostwald într-o baie de ulei de parafină.

Pentru decalină, K şi α la 135°C au următoarele valori:

$$K = 1{,}04 \cdot 10^{-4};$$

$$\alpha = 0{,}80.$$

Din formulă se deduce greutatea moleculară, aplicînd logaritmii, şi se obţine:

$$\log \overline{M} = \frac{\log [\eta] + 4 - \log 1{,}04}{0{,}80}. \qquad (4)$$

Determinarea greutăţii moleculare prin viscozitatea intrinsecă [η] este dificilă şi greoaie, din următoarele motive:

a) pentru o singură viscozitate intrinsecă se fac 3–4 viscozităţi reduse la concentraţii diferite;

b) nu întotdeauna curba de extrapolare reprezintă o dreaptă care trece prin toate viscozităţile reduse;

c) executîndu-se mai multe viscozităţi, la concentraţii diferite, pentru o singură greutate moleculară, este necesar un consum mare de solvent;

d) durata de lucru este mare, 5—6 ore pentru o singură greutate moleculară medie.

În urma unei recomandări din literatura de specialitate (ASTM D-1601-59, ASTM D-124) s-a verificat şi, ulterior, s-a introdus, în calculul greutăţii moleculare, viscozitatea inerentă (η_{inh}), în loc de viscozitatea intrinsecă:

$$\log \overline{M} = \frac{\log (\eta_{inh}) + 4 - \log 1{,}04}{0{,}80}; \qquad (5)$$

$$(\eta_{inh}) = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}. \qquad (6)$$

Viscozitatea inerentă se referă la o singură determinare, făcută la o soluţie cu o concentraţie foarte mică.

Dacă pentru viscozitatea inerentă se foloseşte concentraţia cea mai mică dintre cele 3—4 concentraţii folosite la viscozitatea intrinsecă, valorile celor două viscozităţi (respectiv $[\eta]$ şi $[\eta_{inh}]$, sînt foarte apropiate. Diferenţa se încadrează în limitele erorilor de determinare.

Rezultatele se pot vedea în tabela 4.

Tabela 4

DETERMINAREA GREUTĂŢII MOLECULARE FOLOSIND VISCOZITATEA INTRINSECĂ ŞI VISCOZITATEA INERENTĂ

Numărul şarjei	Determinarea $\overline{M}$ cu viscozitate intrinsecă		Determinarea $\overline{M}$ cu viscozitate inerentă	
	$[\eta]$	$\overline{M}$	η_{inh}	$\overline{M}$
12	2,00	225 000	1,99	225 000
13	2,25	250 000	2,23	245 000
15	3,00	355 000	2,93	350 000
16	2,90	345 000	2,85	340 000
17	4,80	660 000	4,70	660 000
18	3,90	550 000	3,80	550 000
19	4,20	570 000	4,05	560 000

După cum se vede, la diferenţe foarte mici dintre viscozitatea intrinsecă şi viscozitatea inerentă, greutăţile moleculare $\overline{M}$ sînt aceleaşi, sau aproape aceleaşi.

Deci avantajele prin folosirea viscozităţii inerente pot fi următoarele:

a) greutatea moleculară se poate obţine printr-o singură determinare de viscozitate;

b) durata de lucru foarte mică — în 5—6 ore se pot determina paralel 5—6 greutăţi moleculare medii la polimeri diferiţi;

c) consum mic de solvenţi;

d) calculul este foarte simplu — se elimină extrapolarea grafică şi alte operaţii matematice.

Introducerea acestei metode noi a mărit considerabil viteza de cercetare a poliolefinelor.

Greutatea moleculară obţinută prin metoda prezentată a dat posibilitatea studierii degradării termooxidative a poliolefinelor. De exemplu:

a) Cum variază greutatea moleculară la polipropilenă, în procesul de uscare, cu şi fără stabilizatori. Exemplul este dat în tabela 5.

Tabela 5

VARIAŢIA GREUTĂŢII MOLECULARE LA PROPILENĂ DUPĂ USCARE, CU ŞI FĂRĂ STABILIZATOR

Condiţii de lucru	$\overline{M}$, g/moli
Polipropilenă stabilizată cu ortodicrezilpropan	650 000
Polipropilenă fără stabilizator	450 000

b) Care este eficacitatea stabilizatorilor după supunerea polimerului la tratamente termice prin:

— vălţuirea la 185°C timp de 10 min;

— expunerea plăcilor presate din polimer-praf în etuvă, la 150°C, pînă la 12 ore, conform tabelei 6.

Tabela 6

VARIAŢIA GREUTĂŢII MOLECULARE ÎN FUNCŢIE DE DURATA DE ETUVARE

Denumirea stabilizatorului	$\overline{M}$, g/moli				
	durata de expunere, ore				
	0	3	6	9	12
Polipropilenă stabilizată cu ortodicrezilpropan	550 000	540 000	530 000	530 000	520 000
Polipropilenă fără stabilizator	490 000	130 000	120 000	70 000	39 000

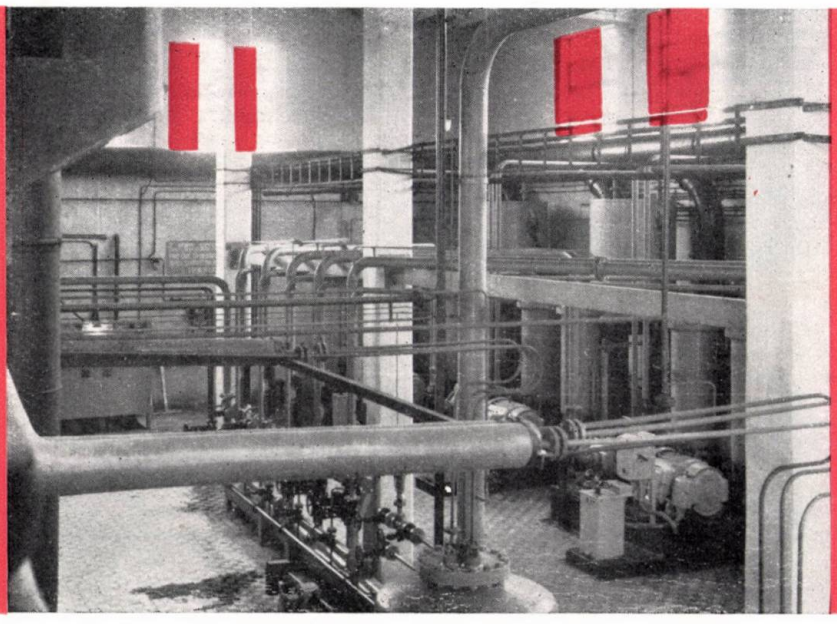
Se remarcă că greutatea moleculară $\overline{M}$ rămîne cvasineschimbată în cazul polimerului stabilizat, pe cînd polimerul nestabilizat se degradează complet după trei ore de etuvare.

Concluzii

Din cele prezentate reiese că măsurătorile viscozimetrice au o importanţă deosebită, deoarece se folosesc în:

a) Cercetarea ştiinţifică în vederea caracterizării noilor polimeri sintetizaţi şi stabilirea condiţiilor de prelucrare.

b) Controlul fabricaţiei în industria materialelor plastice.



Uzinele chimice Turda — Instalaţia pentru lichefierea clorului.

LABORATOR

Metodă cromatografică de control al purității *p,p'*-difenilolpropanului (dian)

Francisca Johan,
Henrieta Roșca
Olga Rădulescu

p,p'-difenilolpropanul este una dintre materiile prime necesare pentru producerea unor polimeri obținuți printr-o reacție de policondensare. Acești polimeri sînt: rășinile epoxidice, fenolformaldehidice și policarbonații.

Pentru prepararea policarbonaților (unul dintre tipurile de poliesteri care se produc în ultimul timp), o problemă deosebit de importantă care se pune este puritatea produsului inițial, dianul. Este necesară o puritate mai avansată a *p,p'*-difenilolpropanului în cazul preparării policarbonaților decît în cazul rășinilor epoxidice, deoarece trebuie atinse greutăți moleculare mult mai mari. Unii produși intermediari care se obțin la sinteza *p,p'*-difenilolpropanului și care conțin o grupă OH pot duce la întreruperea lanțului macromolecular, iar alți produși, care conțin trei grupe OH, pot duce la formarea unui produs infuzibil.

Preocuparea autorilor s-a îndreptat spre găsirea unei metode de control accesibile, necesară pentru punerea la punct a sintezei *p,p'*-difenilolpropanului.

Metode de determinare a purității produsului cercetat prin: punctul de topire sau congelare, titrarea în mediu neapos și slaba sa aciditate, nu pot da vreo indicație asupra identității și cantității fiecărei impurități în parte [1].

Metoda spectroscopiei în infraroșu nu este aplicabilă pentru determinarea produșilor intermediari în prezența componentei principale *p,p'*-difenilolpropanul, diferența între spectrele lor fiind foarte mică [1]. Metoda cromatografiei gaz-lichid la temperatură înaltă nu este, de asemenea, aplicabilă, din cauza intensei descompuneri termice a produșilor fenolici [1].

Metoda cromatografiei pe hîrtie este aplicabilă pentru separarea și determinarea compușilor fenolici din dian.

În literatura de specialitate nu sînt citate decît două metode cromatografice apărute în ultimii doi ani pentru analiza compușilor fenolici din *p,p'*-difenilolpropan [1, 2].

Conform primei metode, se efectuează două cromatograme unidimensionale pentru fiecare probă, una folosind ca solvent tetraclorura de carbon, iar alta apa. Ca reactiv de relevare este utilizat fluoroboratul de *p*-nitrobenzendiazoniu. Procentajul impurităților se calculează prin măsurarea planimetrică a suprafețelor zonelor din proba de cercetat, față de suprafețele zonelor corespunzătoare impurităților-etalon. Pentru analiza probelor cu procentaj mic de impurități, se face în prealabil o concentrare a acestora printr-o recristalizare în clorbenzen.

Conform celei de-a doua metode se folosește ca solvenți de migrare un amestec de *n*-propanol și kerosină, într-o atmosferă de amoniac, iar ca revelator acid sulfanilic diazotat și carbonat de sodiu. În cazul probelor mai pure se preconcentrează impuritățile prin sublimare în vacuum. Se arată o eventuală posibilitate de determinare cantitativă prin combinarea sublimării și a cromatografiei.

Autorii prezentei lucrări au încercat, pentru separarea compușilor fenolici, și alte sisteme de solvenți, citate sau nu în literatură. Astfel s-au făcut încercări de cromatografiere folosind ca fază fixă formamida, iar ca fază mobilă un amestec de ciclohexan-piridină, revelator fiind acidul sulfanilic diazotat [3].

Toate aceste metode nu s-au dovedit complet satisfăcătoare din mai multe motive:

a) În toate cazurile de preconcentrare a impurităților se antrenează o cantitate mare de *p,p'*-difenilolpropan.

b) Sensibilitatea reacției de relevare este suficient de mică.

c) Relevarea folosită de autorii primei metode citate [1] este destul de anevoioasă și nesatisfăcătoare, deoarece colorația zonelor corespunzătoare compușilor fenolici dispare foarte repede (circa 1 min), necesitînd încercuirea lor imediată cu un creion, astfel îngreuind mult determinarea cantitativă, iar pe de altă parte reactivul de relevare trebuie preparat, negăsindu-se în comerț.

d) Metoda planimetrării suprafețelor încercuite ale zonelor nu se pretează la o determinare cantitativă, așa cum au încercat autorii, deoarece se măsoară doar mărimea zonelor, nu și intensitatea colorației lor.

e) În cazul folosirii metodei [3] trebuie ținut seamă de toxicitatea piridinei folosite ca solvent, și în consecință aceasta trebuie pe cît posibil evitată.

În continuare se descrie o metodă cromatografică pe hîrtie folosită pentru separarea și aprecierea cantitativă a impurităților din dian.

Modul de lucru

1. **Aparatura și tehnica de lucru.** S-a utilizat tehnica descendentă, iar ca vase de cromatografiere, vase de sticlă sistem Chroppa cu dimensiunile: 40 cm înălțime, 40 cm lungime, 20 cm lățime, prevăzute cu cuve de sticlă, capac de sticlă și pîlnie de separare specială pentru introducerea solvenților, precum și robinete de intrare și ieșire a conductelor necesare pentru saturarea camerei cromatografice cu vaporii celor două faze (fixe și mobile).

Pentru saturarea camerei, pe fundul vasului se așază trei capace Petri, conținînd tetraclorură de carbon, acid formic și apă; în același scop, pereții se căptușesc cu un strat de hîrtie de filtru îmbibată cu solvent și cu acid formic. Pentru a feri vasul cromatografic de variații ale temperaturii, este recomandabil ca acesta să se îmbrace în exterior (pe trei pereți) cu azbest (carton sau pînză). De asemenea, s-au folosit în unele cazuri vase cromatografice cu dimensiunile: 60 cm înălțime, 30 cm lungime și 20 cm lățime, decî mai înalte pentru cazurile în care se urmărea obținerea unei separări mai fine (atunci cînd numărul impurităților este mai mare, iar diferența R_f mică).

Pentru încercările preliminare a fost întrebuințată tehnica circulară cu modificările descrise într-o altă publicație (« Zeitschrift für analytische Chemie », **165**, 1959, nr. 1, p. 1—5).

2. **Aplicarea soluţiilor.** Pe o linie de start, situată la circa 7 cm de la capătul superior al hîrtiei cromatografice Whatman nr. 1, se aplică soluţiile de cercetat în diferite puncte, situate la distanţa de 3 cm între ele. Din soluţiile de 10% în alcool etilic ale probelor de cercetat se aplică pe hîrtie cîte 0,01 ml — 0,03 ml, în volume succesive de cîte 5 μl. Trebuie observat ca suprafaţa spotului iniţial, avînd diametrul de 1 cm, să se păstreze aceeaşi în tot timpul aplicării soluţiilor.

3. **Sistemul de solvenţi.** Ca solvent de migrare s-a folosit tetraclorură de carbon saturată cu acid formic; deci faza fixă o formează hîrtia de filtru împreună cu apa absorbită de ea, iar faza mobilă este constituită de tetraclorura de carbon în amestec cu acidul formic.

4. **Temperatura şi timpul de migrare.** Cromatografierea se face la o temperatură de 25°C, iar timpul de migrare corespunzător acestei temperaturi este de două ore. Înainte de cromatografiere, trebuie lăsată cromatograma în vasul de cromatografiere timp de circa o oră pentru echilibrare.

5. **Relevarea cromatogramelor.** Relevarea cromatogramelor se bazează pe reacţia de reducere a ionului feric din fericianură de potasiu la ion feros, formîndu-se complexul feros de culoare albastru intens. Relevarea se face astfel: după separare, cromatogramele se usucă la temperatura camerei, apoi se relevă prin stropire cu un amestec proaspăt de fericianură de potasiu soluţie apoasă 1% şi clorură ferică soluţie apoasă 15%, în proporţie de 1:1 [4]. Banda corespunzătoare compusului fenolic respectiv se colorează în albastru închis, iar fondul în galben. Imediat după stropire, circa timp de două minute, cromatogramele umede se spală prin imersare într-o baie cu acid clorhidric normal. Acesta spală excesul de coloranţi, fondul devenind alb-albăstrui, şi fixează coloraţia compuşilor fenolici. Fără această spălare, fondul se colorează şi el în albastru, iar zonele nu mai pot fi diferenţiate. După spălarea ulterioară într-o baie cu apă, cromatogramele se usucă şi se parafinează, trecîndu-le printr-o baie de parafină la ~ 60°C. Astfel, cromatogramele se pot păstra oricît de mult timp în culorile iniţiale, iar pe de altă parte parafinarea ajută la determinarea cantitativă prin densitometrare, cromatogramele devenind mai transparente. Prin metoda de relevare indicată se pot decela pe cromatogramă 5—10γ din fiecare componentă fenolică.

6. **Determinarea cantitativă.** Aprecierea cantităţilor compuşilor fenolici din *p,p'*-difenilolpropan se face cu ajutorul unui cromatometru. S-a lucrat cu un cromatometru Lange, modificat în laborator, cu o deschidere a fantei celulei fotoelectrice de circa 2 cm şi cu o sensibilitate a galvanometrului Multiflex de 1/10, avînd în plus o rezistenţă interioară adăugată de autori de 22 kΩ.

Cromatogramele parafinate (pentru a fi transparente) se densitometrează şi zonele colorate corespunzătoare compuşilor fenolici se înregistrează pe hîrtia fotografică din tamburul aflat în dreptul scalei galvanometrului. Suprafeţele curbelor înregistrate pe hîrtia fotografică, corespunzătoare impurităţilor din dian, se compară cu cele ale curbelor impurităţilor-etalon respective.

O metodă mai simplă şi accesibilă după care s-a lucrat şi care nu necesită aparatură — cu ajutorul căreia se pot obţine rezultate satisfăcătoare — este metoda comparării atît a suprafeţelor zonelor de impurităţi din probe cît şi a densităţii lor de culoare, faţă de o serie de concentraţii diferite ale impurităţilor-martor, cromatografiate în paralel sau separat în aceleaşi condiţii ca şi probele de determinat.

Rezultatul determinărilor indică procentul impurităţii respective din probă în greutate/greutate, iar procentajul de dian se află prin diferenţă.

Impurităţile necesare pentru trasarea curbelor-etalon sau ca martor s-au obţinut cu ajutorul cromatografiei preparative pe hîrtie. O altă metodă de preparare a tuturor impurităţilor din dian nu a fost posibilă din cauza faptului că multe dintre aceste impurităţi fenolice, necitate în literatură, nu au fost încă identificate şi deci nu au fost cunoscute nici proprietăţile lor.

7. **Cromatografierea preparativă a compuşilor fenolici.** Cromatografierea în scop preparativ a acestor compuşi fenolici s-a făcut astfel: pe hîrtie cromatografică Whatman nr. 1 s-a trasat o linie de start la circa 7 cm de capătul superior al hîrtiei (funcţie de dimensiunile cuvei). Aceasta s-a îndoit uşor de-a lungul liniei de start şi s-a imersat într-o cuvă care conţinea soluţia de dian cu procent mare de impurităţi. Imersarea se face repede pînă ce hîrtia se îmbibă cu soluţie pe o bandă lată de 1 cm de-a lungul liniei de start. După uscarea soluţiei se cromatografiază în condiţiile arătate. După cromatografiere, cromatograma se usucă pînă la dispariţia solvenţilor la temperatura camerei, apoi se taie o fîşie de circa 2 cm de-a lungul cromatogramei, care se relevă în modul arătat. După ce s-a determinat pe această fîşie poziţia impurităţilor fenolice, se decupează de pe restul cromatogramei benzile corespunzătoare ale impurităţilor fenolice. Aceste benzi de hîrtie se spală bine cu alcool etilic, eluîndu-se astfel conţinutul de impuritate din bandă. Eluatul fiecărei impurităţi se culege într-un vas (capsulă, pahar Berzelius) şi apoi se filtrează de eventualele impurităţi mecanice printr-o micropîlnie cu placă filtrantă G4. Eluatul se evaporă în vid la o temperatură de 50°C. Se pot obţine astfel de pe 10 cromatograme circa 5—10 mg de impuritate (depinzînd, desigur, de cantitatea iniţială din probă).

Rezultate şi discuţii

S-a observat că ordinea de migrare a compuşilor fenolici de pe cromatogramele efectuate după metoda descrisă este cam aceeaşi ca în toate cele trei metode încercate, adică metoda lui Anderson şi colaboratorii [1], Challa şi Hermans [2] şi cea a lui Frank [3] care separă fenoli (nu cei aflaţi în dian).

S-a verificat prezenţa compuşilor fenolici indicaţi de literatură [1, 2] existenţi ca impurităţi în dian, prin poziţia lor şi coloraţia specifică a respectivelor zone obţinute la relevarea cu acid sulfanilic diazotat, indicate de Challa şi Hermans.

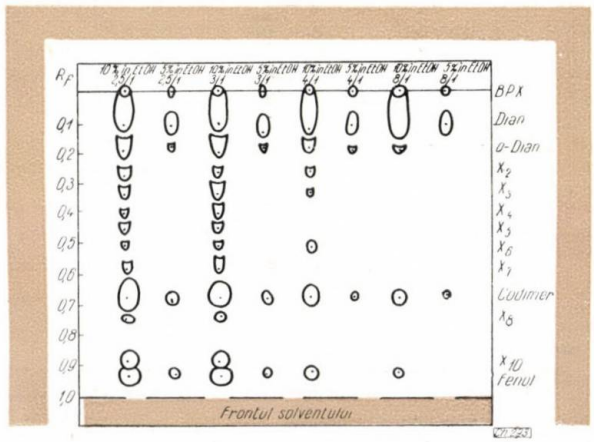


Fig. 1. Aspectul cromatografic al dianului preparat în proporţie de fenol/acetonă 2,5/1; 3/1; 4/1; 8/1.

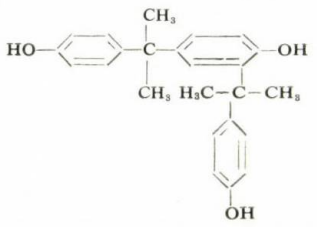
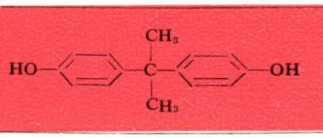
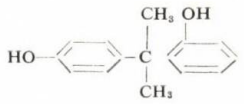
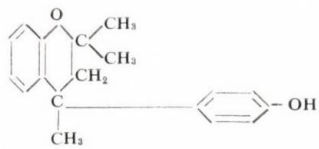
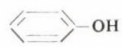
În afară de aceşti compuşi fenolici citaţi în literatura de specialitate, s-au pus în evidenţă o serie de alţi compuşi fenolici (circa 11) a căror identitate nu a fost încă stabilită şi care apar în anumite condiţii de preparare a dianului. Astfel apar trei compuşi cu R_f mai mare ca al codimerului, care se presupun a fi (datorită poziţiei lor pe cromatogramă — alături de codimer) fenoli cu o singură grupă OH. Alţi şase compuşi apar pe cromatogramă avînd un R_f cuprins între cel al *o,p*-dianului şi cel al codimerului. S-a mai decelat un compus cu $R_f = 0{,}07$ — apropiat de 2,4-bis-(α,α-dimetil-4-hidroxibenzilfenol) — BPX. Probabil prezenţa acestor compuşi s-a putut decela datorită sensibilităţii mai mari a reacţiei de relevare folosite.

În tabela 1 şi în figura 1 se indică ordinea de migrare a compuşilor fenolici prezenţi în *p,p'*-difenilolpropan, preparat în diferite moduri.

Prin metoda de separare folosită de autori se obţine o bună separare a acestor compuşi fenolici posibil prezenţi în dian.

Identificarea şi dozarea fenolului întîmpină oarecare dificultăţi din cauza volatilităţii acestuia. Pentru remedierea acestui

Tabela 1

Nr. crt.	Componentele	Formula	R_f	D 8/1 %, g/g	D 4/1 %, g/g	D 3/1 %, g/g	D 2,5/1 %, g/g
1	2,4 bis-(α, α-dimetil-4-hidroxi-benzil) fenol BPX		0,03		0,40	1,00	1,25
2	2,2-(4,4'-dihidroxifenilpropan) 4,4-izopropilidendifenol 2,2-bis-(4-hidroxifenilpropan) *p,p'*-difenilolpropan dian; *p, p'*-BPA; bisfenol A		0,12	99,15	95,60	87,50	84,70
3	[2-(2-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil) propan] 2,2-(2,4-dihidroxifenilpropan) *o*-dian; *o, p*-BPA; *o-, p'*-bisfenol A		0,20	0,10	1,20	3,00	4,00
4	X_2 X_3 X_4 impurităţi neidentificate X_5 X_6 X_7		0,27 0,34 0,40 0,45 0,51 0,58		0,20 0,20 0,20	0,50 0,80 0,65 0,60 0,25 0,50	0,60 0,60 0,35 0,60 0,30 0,50
5	4,4'-hidroxifenil-2,2,4-trimetil croman codimer		0,68	0,70	1,90	3,25	4,00
6	X_8 X_9 fenoli monofuncţionali X_{10}		0,74 0,82 0,89			0,25 0,70	0,35 0,80
7	fenol		0,93	0,05	0,30	1,00	1,00
8	impurităţi totale			0,85	4,40	12,50	15,30

neajuns se procedează la o cromatografiere, uscare şi relevare rapidă a cromatogramei. Dacă este necesar se poate dovedi prezenţa fenolului sau a compusului fenolic cu un OH avînd R_f-ul mai apropiat de al fenolului printr-o relevare cu reactiv Pauly. La relevare, acest compus fenolic apare avînd o coloraţie violet-cafenie, iar fenolul roz (coloraţia roz apare chiar de la stropirea cu acid sulfanilic, pe cînd coloraţia violet-cafenie, după stropirea cu carbonat de sodiu).

O separare netă a BPX-ului [2,4-bis-(α,α-dimetil-4-hidroxibenzifenol)] de dian şi ceilalţi compuşi fenolici se obţine printr-o cromatografiere bidimensională [1]. În cazul prezenţei unei cantităţi mari de dian faţă de BPX, metoda de cromatografiere care foloseşte ca solvent apa, propusă de A n d e r s o n, nu este aplicabilă, deoarece zona dianului interferează cu cea a BPX, această zonă avînd o formă alungită. Chiar dacă se face în prealabil o preconcentrare a impurităţilor, şi deci nu mai are loc interferenţa dianului cu BPX, acesta din urmă interferează cu codimerul şi cu alte impurităţi fenolice eventual prezente în probă, ale căror zone încep chiar din punctul lor de aplicare, astfel că metoda propusă de A n d e r s o n nu este aplicabilă pentru determinarea BPX.

Pentru determinarea BPX este mai eficace metoda de cromatografiere descrisă, folosindu-se însă soluţii mai diluate de probă, circa 2—5%, şi timpuri mai lungi de cromatografiere (cromatograme mai lungi sau cromatograme mai scurte şi scurgerea solventului de pe cromatogramă). La un conţinut mai mic de ~0,5% BPX în probă, determinarea acestuia este foarte dificilă şi este necesară o concentrare a impurităţilor.

Este de remarcat faptul că unii produşi fenolici izolaţi prin cromatografie preparativă pe hîrtie nu sînt stabili. Astfel se observă o trecere în timp a compusului fenolic (soluţie etanolică) notat cu X_2 în X_3, presupunîndu-se din această cauză existenţa unei forme tautomere. De asemenea, soluţia etanolică a dianului se descompune parţial (într-un timp mai îndelungat) în fenol.

Făcînd cromatografierea cu tetraclorură de carbon-apă (după A n d e r s o n), nu s-au obţinut zone aşa de bine delimitate, avînd tendinţa de a forma cozi. Din această cauză s-a adăugat la solvent acid formic, presupunînd că prezenţa acestor cozi pe cromatogramă se datorează tendinţei de disociere a compuşilor fenolici, aceştia fiind acizi slabi. Acidul formic adăugat are rolul de a împiedica disocierea. Într-adevăr, prin acest adaos, zonele şi separarea compuşilor fenolici sînt mult îmbunătăţite.

Cu ajutorul metodei cromatografice s-au constatat rezultate interesante în privinţa condiţiilor de lucru necesare preparării *p,p'*-difenilolpropanului.

Astfel, analizîndu-se diferite şarje de *p,p'*-difenilolpropan obţinute din diferite raporturi molare de fenol/acetonă de la 2,5/1—8/1, s-a observat că puritatea difenilolpropanului

creşte o dată cu creşterea excesului de fenol. Difenilolpropanul obţinut cu un raport fenol/acetonă mai mic decît 4/1 este nesatisfăcător, avînd un conţinut mare de impurităţi.

Există astfel o scădere simţitoare a procentului total de impurităţi de la 15,30 la 0,85% pentru raporturi molare fenol/acetonă între 2,5/1 şi 8/1 (tabela 1). Dianul preparat cu un raport mai mic decît stoechiometric conţine un procent de impurităţi chiar superior celui de 15,30%.

Raportul molar fenol/acetonă de 4/1 a dat rezultate bune din punct de vedere economic, obţinîndu-se la dianul brut un conţinut de impurităţi de 2,50—4,50%.

Concluzii

S-a indicat o metodă cromatografică de control pentru decelarea şi determinarea impurităţilor din 4,4'-izopropilidendifenol (preparat în diferite condiţii). Cu ajutorul acestei metode s-au putut decela circa 10 compuşi fenolici necitaţi în literatură (prin metoda de relevare folosită se pot decela circa 5 γ din fiecare componentă). S-au preparat, printr-o tehnică de cromatografie preparativă pe hîrtie, impurităţile fenolice necesare ca etaloane pentru determinarea cantitativă. Prin folosirea acestei metode cromatografice s-a putut controla eficacitatea metodei de preparare a dianului.

Bibliografie

1. Anderson, V. M., Carter, G. B. şi Landua, A. J. În: Anal. Chem. **31**, nr. 7, iulie 1959, p. 1214.
2. Challa, G. şi Hermans, P. H. În: Anal. Chem. **32**, nr. 7, iulie 1960, p. 778.
3. Frank, J. În: Coll. Czech. Chem. Com. **32**, nr. 7, iulie 1958, p. 1231.
4. Barton, G. M., Evans, R. S. şi Gardner, J. A. F. În: Nature **170**, 1952, p. 249.
5. Lederer, K. În: Australian J. Sci. **11**, 1949, p. 208.
6. Freeman, J. H. În: Anal. Chem. **24**, 1952, p. 955.
7. Kudecek, S. şi Beranova, N. În: Plaste und Kautschuk nr. 3, martie 1957, p. 88.
8. Hoffman, E. şi Hoffman, G. În: Naturwissenschaften **45**, 1958, p. 337.
9. Kirbyr, F., Berry, H., Sutton, H. E., Cain, L. şi Berry, J. S. În: Univ. Texas Publ. **22**, nr. 5, mai 1951, p. 109.
10. Bray, H. G., Clowes, R. C. şi Thorpe, W. V. În: Biochem. J. **51**, 1952, p. 70.
11. Heikens, D. În: Rec. Trav. Chim. **75**, 1956, p. 1199.

Determinarea electrochimică a oxigenului cu pila $Cd(CrCl_2)C$

R. V. Bucur

Proprietăţile puternic reducătoare ale soluţiei de săruri cromoase au fost utilizate de Sakamuki şi Yuki [1] şi de James şi Stephen [2] pentru analiza electrochimică a oxigenului. În acest scop s-a folosit ca electrolit o soluţie de ioni Cr^{2+}, care s-a preparat prin reducerea electrolitică a sărurilor de Cr^{3+}, în dispozitive complexe şi relativ pretenţioase.

Din aceste motive, în lucrarea de faţă se studiază o celulă simplă de analiză a oxigenului, realizată cu ajutorul pilei $Cd(CrCl_2)C$, în care electrolitul se obţine direct prin reducere chimică. Aceasta prezintă avantajul că simplifică montajul electric şi modul de lucru şi are o durabilitate nelimitată.

Alegerea electrozilor de cadmiu, respectiv de cărbune, pentru alcătuirea traductorului de oxigen a fost determinată de următoarele considerente.

Electrodul de cadmiu

Cadmiul metalic este un reducător energic pentru soluţiile acide de $CrCl_3$ şi reacţia decurge practic fără degajare de hidrogen [3]. Aceste calităţi îl fac să fie preferat amalgamului de zinc.

Cadmiul metalic este foarte puţin solubil în soluţii de acid clorhidric, în lipsa oxigenului [3].

Contrar rezultatelor obţinute de King şi Hillner [3], potenţialul electrodului de cadmiu în soluţie de $CrCl_2$ este riguros constant şi stabil în timp (fig. 1).

Valoarea lui depinde numai de concentraţia ionilor H^+ din soluţie.

Electrodul de cărbune

Electrodul de cărbune este inert în soluţie acidă de $CrCl_2$ şi, spre deosebire de platină, nu catalizează reacţia inversă de oxidare a ionilor Cr^{2+} [4].

Potenţialul electrodului de cărbune depinde numai de concentraţia ionilor Cr^{3+} şi Cr^{2+} şi este independent de concentraţia ionilor de H^+ [5] (fig. 1).

Electrodul de cărbune funcţionează pe principiul anodelor semiumede, analog anodului de argint descris de Hersch [6]. Expunerea cărbunelui la o atmosferă de oxigen determină apariţia instantanee pe acest electrod a unui potenţial a cărui valoare este determinată de presiunea parţială a oxigenului.

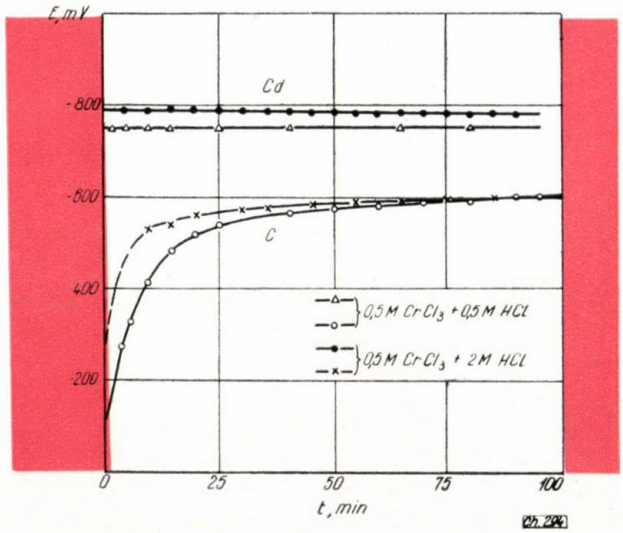


Fig. 1. Potenţialul electrozilor de cadmiu şi de cărbune măsurat faţă de un electrod saturat de calomel, în soluţie ($CrCl_2$+HCl); t — timpul de la începerea procesului de reducere a soluţiei Cr^{3+}.

Principiul metodei

Electrolitul necesar pilei $Cd(CrCl_2)C$ se obţine prin reducerea chimică, cu cadmiu metalic, a unei soluţii acide de $CrCl_3$, în atmosferă lipsită de oxigen. În stare staţionară, reacţiile determinante de potenţial pe electrozi sînt următoarele:

$$Cd(-) \quad Cd \rightleftarrows Cd(Cd^{2+})_{ads} \rightleftarrows Cd^{2+} + 2e$$

$$C(+) \quad 2Cr^{3+} + 2e \rightleftarrows 2Cr^{2+}.$$

Potenţialul electrodului de cadmiu se stabileşte imediat la o valoare determinată de concentraţia ionilor Cd^{2+} din stratul de pe suprafaţă şi nu depinde de concentraţia ionilor Cd^{2+} din soluţie [7].

Potenţialul electrodului de cărbune, determinat de raportul concentraţiei ionilor Cr^{2+}/Cr^{3+}, ajunge la o valoare staţionară într-un interval de timp mai lung (60—80 min), în funcţie de viteza de reducere a ionilor Cr^{3+}. În ultimă analiză, aceasta depinde de volumul soluţiei, de concentraţia ionilor H^+ şi Cr^{3+} din soluţie şi de mărimea suprafeţei electrodului de cadmiu cufundat în soluţie.

F.e.m. staţionară a pilei este de ordinul 0,2 V şi are un coeficient de temperatură ridicat, de 5.10^{-4}V/°C.

În prezenţa oxigenului, la limita fazelor gaz-electrod-cărbune-soluţie [6], are loc reacţia de oxidare a unei cantităţi determinate de ioni Cr^{2+}, ceea ce duce la modificarea bruscă a valorii f.e.m. a pilei:

$$2Cr^{2+} + 1/2O_2 \rightarrow 2Cr^{3+} + O^{2-}.$$

Acestei reacţii îi urmează imediat reacţia de regenerare chimică a ionilor de Cr^{2+} prin dizolvarea unei cantităţi echivalente de cadmiu metalic de pe catod. În mod corespunzător şi cu viteză mai mică, valoarea f.e.m. a pilei revine la cea iniţială. În acest mod, reacţia oxido-reducătoare menţionată determină apariţia unui curent în circuitul exterior, a cărui valoare depinde de cantitatea de oxigen absorbită la limita fazelor.

Descrierea instalaţiei

Schema celulei de analiză este dată în figura 2. Vasul celulei, prevăzut cu manta de termostatare, este construit din sticlă şi are dimensiunile indicate pe figură. Anodul celulei

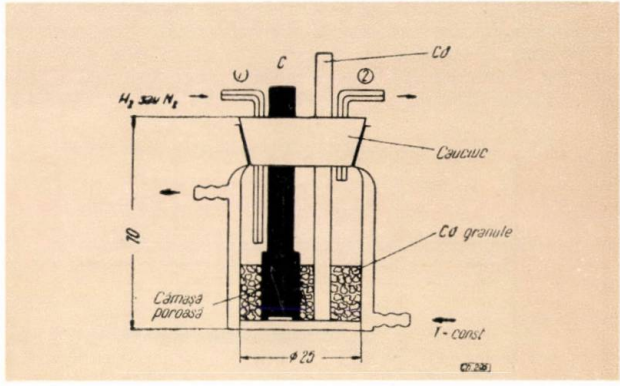


Fig. 2. Celula de analiză electrochimică a oxigenului.

este constituit dintr-o bară de cărbune ($\varnothing = 12$ mm şi $h = 100$ mm) înfăşurată într-un manşon poros (spumă de polivinil, tifon etc.) de aproximativ 1 mm grosime şi 30 mm înălţime, iar catodul dintr-o bară de cadmiu tehnic ($\varnothing = 8$ mm şi $h = 150$ mm), decapată în prealabil cu HCl 4 *n*.

Manşonul poros care înfăşoară anodul trebuie să depăşească întotdeauna cu 3—4 mm nivelul electrolitului din celulă şi are rolul de a stabiliza poziţia meniscului interfeţelor, făcînd astfel celula insensibilă la trepidaţii.

Spaţiul din jurul electrozilor se umple cu granule de cadmiu de 4—5 mm diametru şi apoi se toarnă soluţia de electrolit care conţine $CrCl_3$ verde 0,5 *M* în HCl 0,5 *M*, pînă la nivelul granulelor (în cazul nostru s-a utilizat un volum de circa 14 ml soluţie).

Tuburile capilare *1* şi *2*, cu diametrul interior de 1 mm, sînt utilizate pentru intrarea, respectiv ieşirea din celulă, a gazului de antrenare (N_2 sau H_2).

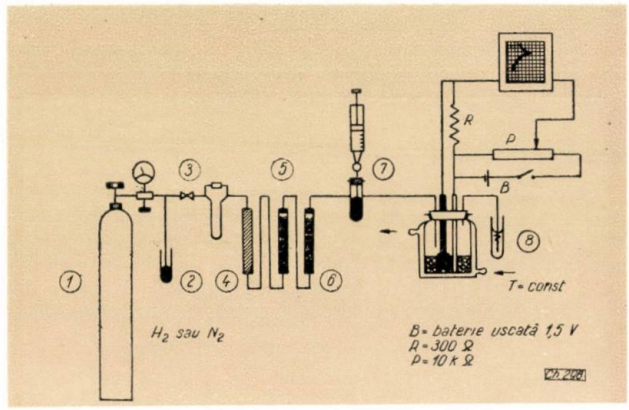


Fig. 3. Circuitul de gaz şi circuitul electric al celulei de analiză.

Reducerea soluţiei de $CrCl_3$ se face spontan prin simplul contact cu granulele de cadmiu şi durează circa 60 min. Procesul de reducere se face în curent de gaz lipsit total de oxigen (debit de circa 2 l/h) şi este încheiat cînd culoarea soluţiei devine albastru deschis. În aceste condiţii, soluţia poate fi utilizată un timp nelimitat.

Celula de analiză se montează într-un circuit complet de gaz (fig. 3), care cuprinde: o bombă de gaz cu antrenare *1*, o supapă de presiune cu mercur *2*, un debitmetru cu robinet de reglare *3*, un cuptor cu granule de cupru *4*, încălzit la 400°C pentru arderea impurităţilor de oxigen. un saturator *5*, umplut cu soluţie HCl 0,5 *n* şi cu granule de porţelan, un turn *6* pentru eliminarea *totală* a urmelor de oxigen umplut cu granule de cadmiu şi soluţie ($CrCl_3$ + HCl) de aceeaşi concentraţie ca în celulă*, un dispozitiv de introducere a probelor de analiză *7*, cu siringă sau by-pass, şi o supapă cu lichid *8*, pentru etanşare şi pentru controlul circulaţiei gazului prin celulă.

Semnalul celulei se măsoară cu un montaj simplu potenţiometric, în care se utilizează ca instrument de zero un potenţiometru electronic înregistrator de 2 mV (sau un galvanometru cu sensibilitate ridicată). Înaintea fiecărei măsurători se compensează tensiunea de scurtcircuit a pilei de circa 10 mV cu ajutorul potenţiometrului *P*.

Rezultate experimentale

Dispozitivul descris permite efectuarea analizelor de oxigen în diferite gaze: H_2, N_2, He, CO_2. Pentru a obţine valori reproductibile, este necesar ca analizele să se succeadă la intervale constante de timp şi, de asemenea, ca înaintea fiecărei măsurători să se facă compensarea tensiunii de scurtcircuit a pilei. Dacă intervalele de timp între măsurători sînt suficient de mari (> 30 min), atunci semnalul generat de pilă nu mai depinde de acest interval. În general valoarea semnalului creşte o dată cu mărirea intervalului de timp între măsurători, tinzînd către o valoare limită.

Sensibilitatea celulei creşte, de asemenea, şi cu temperatura de lucru, aşa după cum reiese din figura 4. În cazul în care analiza oxigenului se face cu ajutorul unei curbe de etalonare, nu este indicat lucrul la temperatură mai ridicată de 30°C, deoarece are loc modificarea continuă şi relativ rapidă a concentraţiei de electrolit din celulă. Ca urmare, curba de etalonare îşi pierde valabilitatea. Din figura 4 mai reiese şi faptul că

* Utilizarea turnurilor cu soluţie de $CrCl_2$ preparată prin reducerea cu cadmiu a $CrCl_3$ este avantajoasă prin faptul că posedă o eficacitate absolută la absorbţia urmelor de O_2 şi are o durabilitate nelimitată. Spre deosebire de reducerea cu amalgam de zinc, prepararea acestei soluţii se face mult mai simplu şi nu necesită regenerări ulterioare.

semnalul celulei este sensibil la variaţii de temperatură, ceea ce impune o bună termostatare a celulei, cu variaţii maxime, de ± 0,2°C. În ceea ce priveşte dependenţa de debit a semnalului celulei, aceasta este relativ mică (circa 10%) şi în general se măreşte o dată cu creşterea debitului de gaz.

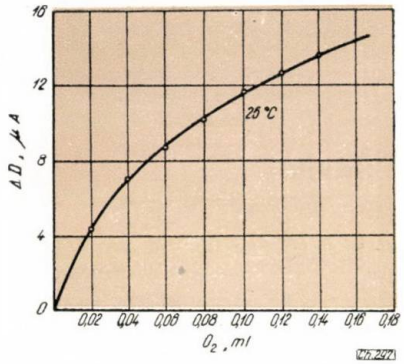


Fig. 4. Dependenţa de temperatură a semnalului generat de celula de analiză.

Dispozitivul de analiză poate fi utilizat în două moduri: cu curbă de etalonare şi cu probe-etalon. În primul caz, precizia măsurătorilor este asigurată prin menţinerea constantă a temperaturii de lucru (pentru celulă, saturator şi purificatorul de urme de oxigen), a debitului de gaz de antrenare şi a intervalului de timp între analize. În aceste condiţii, curba de etalonare are forma indicată în figura 5. Se vede aici că, o dată cu creşterea cantităţii de oxigen, sensibilitatea celulei scade repede şi, final, semnalul tinde către o valoare-limită (valoarea semnalului în acest caz a fost citită cu un galvanometru Multiflex cu sensibilitate de 2.10^{-8} A/mm şi $R_i = 60\ \Omega$).

În al doilea caz, condiţiile de lucru sînt mai puţin pretenţioase, deoarece parametrii externi trebuie menţinuţi constanţi un interval scurt de timp (maximum 40 min), ceea ce poate fi realizat cu uşurinţă. Pentru efectuarea analizei, la intervale constante de timp, se introduce în curentul de gaz de antrenare o microprobă de aer şi, consecutiv, o probă din gazul de analizat, cu un volum maxim de 5 ml. Din raportul valorilor semnalelor citite în cele două cazuri şi al volumelor de gaz introduse, se poate calcula imediat valoarea-limită sub care se găseşte concentraţia oxigenului în gazul de analizat. Dacă parametrii externi nu suferă variaţii prea mari, atunci proba-etalon poate fi introdusă la intervale mai mari de timp, de exemplu o probă-etalon la 8 ore.

Lucrînd cu montajul electric prezentat în figura 3, se obţine pentru 0,066 ml oxigen un semnal de 0,84 mV, cu o

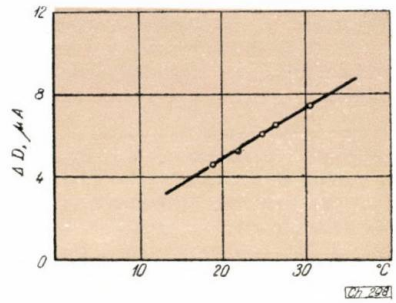


Fig. 5. Curba de etalonare a celulei de analiză trasată cu probe mici de aer, la 20°C.

fluctuaţie de ± 0,04 mV. Deci volumul minim de oxigen care poate fi măsurat este de 0,0031 ml, la 20°C şi la un interval de timp de 20 min. Pentru o probă de gaz cu volum de 5 ml, concentraţia minimă de oxigen care poate fi măsurată cu instalaţia menţionată este de 0,06%, cu o precizie de ± 5%.

Prin sensibilitatea ei, celula de analiză descrisă este întrucîtva inferioară dispozitivelor prezentate în literatură [6, 8]. Ea prezintă însă avantajul simplităţii pregătirii şi mînuirii, precum şi al montajului electric de măsură. Mai mult chiar, prin faptul că celula de analiză semnalează instantaneu apariţia oxigenului în gazul de antrenare, ea este utilizată şi ca semnalizator de alarmă.

Bibliografie

1. Sakamuki, I. şi Yuki, S. În: Anal. Abstr. **5**, 1958, p. 3 698.
2. James, G. S. şi Stephen, M. J. În: Analyst, **85**, 1960, p. 35.
3. King, C. V. şi Hillner, E. În: J. Electrochem. Soc. **103**, 1956, p. 261.
4. King, C. V. şi Mayer, N. În: J. Electrochem. Soc. **100**, 1953, p. 473.
5. Morris, K. B. În: J. Electrochem. Soc. **107**, 1960, p. 760.
6. Hersch, P. În: Chimie Anal. **41**, 1959, p. 189; Anal. Chem. **32**, 1960, p. 1 030.
7. *** Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Cadmium, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1959.
8. Knapp, W. G. În: Anal. Chem, **31**, 1959, p. 1 463.

Determinarea conţinutului de parafine normale în petrolul lampant folosit ca materie primă la fabricarea mersolaţilor

O. Frehden şi Georgeta Lăzărescu

Pentru elaborarea unei metode de analiză a petrolului lampant, folosit ca materie primă la fabricarea mersolaţilor, s-a folosit proprietatea cunoscută a parafinelor normale de a da cu ureea combinaţii cristalizate, pe care celelalte clase de hidrocarburi nu le dau.

Deoarece hidrocarburile *n*-parafinice sînt cele care interesează în procesul de fabricare a mersolaţilor, s-a considerat că s-ar putea aprecia calitatea unui petrol folosit în acest scop după conţinutul în parafine normale.

Combinaţiile de adiţie formate de hidrocarburile *n*-parafinice cu ureea sînt foarte interesante, datorită selectivităţii reacţiei, care permite separarea lor de celelalte clase de hidrocarburi izoparafinice, naftene şi aromate.

Din această cauză, reacţia a fost foarte mult studiată şi a căpătat multiple aplicaţii atît în scopuri analitice şi preparative cît şi pentru determinarea constituţiei amestecurilor de hidrocarburi, la diverse tipuri şi fracţiuni de petrol, ceruri şi parafine.

Astfel s-au studiat cu ajutorul metodei extractive cu uree fracţiuni uşoare de petrol din diverse regiuni din U.R.S.S. [1] şi fracţiuni grele de petrol (p. f. peste 360°C) din R.P.R. [2], ajungîndu-se la separarea satisfăcătoare a hidrocarburilor parafinice din fracţiunile respective şi la stabilirea constituenţilor lor.

Lucrări recente [3, 4] tratează despre separarea pe aceeaşi cale a hidrocarburilor *n*-parafinice din parafine şi ceruri solide.

S-au publicat lucrări cu caracter general cuprinzînd studii asupra structurii combinaţiilor cu ureea [5], asupra mecanismului lor de formare [6], precum şi o serie de date asupra condiţiilor de separare pe această cale a *n*-parafinelor din amestecuri de hidrocarburi [7, 8, 9, 10].

În lucrarea de faţă este descrisă o metodă de determinare a *n*-parafinelor în petrolul lampant indigen (cu interval de fierbere 190–300°C şi compoziţie probabilă $C_{12}-C_{18}$), petrol folosit în mod curent la fabricarea mersolaţilor şi a cărui calitate

din acest punct de vedere nu se poate aprecia după constantele fizice uzuale.

Scopul cercetării a fost găsirea unei metode exacte, simple şi operative care să poată fi aplicată pentru controlul calităţii unei materii prime.

Studiul de laborator a avut drept bază un procedeu preparativ de separare a parafinelor din acelaşi petrol lampant (în scopul purificării lui pentru fabricarea mersolaţilor), procedeu inaplicabil ca atare în scopuri analitice [11].

Reproductibilitatea şi exactitatea metodei stabilite s-au verificat pe o serie de amestecuri sintetice, cărora li s-au determinat şi constantele fizice, ca: densitatea, indicele de refracţie, punctul de congelare.

★

Din literatura de specialitate reies o serie de generalităţi în legătură cu reacţia de formare a aductului *n*-parafine-uree:

— Aductul *n*-parafine-uree se formează cu atît mai uşor cu cît lanţul de parafine este mai lung. S-a demonstrat practic formarea aductului la parafinele normale cuprinse între C_6 şi C_{50}. Se pare că pentanul nu are o lungime suficientă pentru a putea reacţiona cu ureea.

— Pe de altă parte, la lanţuri mari este mai mare probabilitatea ca celelalte clase de hidrocarburi să formeze şi ele aduct (izoparafinele ramificate la capete, naftene cu catene laterale lungi).

Cu toate că selectivitatea metodei este discutată, totuşi extracţia cu uree este folosită cu rezultate satisfăcătoare chiar pentru parafine cu lanţuri mai lungi, de exemplu $C_{18}-C_{44}$, cu o precizie de $\pm$ 3%.

— Stabilitatea aductului creşte cu lungimea catenei parafinice.

— Raportul molar al reactanţilor este o funcţie liniară de numărul de atomi de carbon al parafinei. Astfel *n*-decanul $C_{10}H_{22}$ formează un aduct cristalizat conţinînd 8:1 moli uree: hidrocarbură, iar $C_{16}H_{34}$ un aduct în raportul 11:8 moli uree: hidrocarbură.

— Reacţia de formare a aductului are loc în prezenţă de promotori: solvenţi conţinînd oxigen, dintre care cel mai utilizat este metanolul. Se pare că hidrocarburile pure pot reacţiona şi fără activator. Anumite impurităţi din fracţiunile petrolifere funcţionează însă ca inhibitori de reacţie (compuşi ai sulfului, peroxizi etc.)

— Formarea aductului este însoţită de creşterea temperaturii, căldura eliberată fiind proporţională cu greutatea moleculară a hidrocarburii. S-a măsurat la 1,6 kcal/g.mol.CH_2 căldura corespunzătoare unei grupe CH_2.

Deoarece temperatura ridicată favorizează disocierea aductului, la formarea lui trebuie menţinută în general temperatura sub 20°C (se recomandă 20—30°C).

— În prezenţa unui solvent se stabileşte o reacţie de echilibru: aduct $\rightleftarrows$ uree + parafină, ceea ce face imposibilă obţinerea unei separări stricte a hidrocarburilor într-un singur stadiu. Practic, ea se realizează printr-o serie de reluări succesive.

— Metodele de extracţie cu uree descrise în literatura de specialitate au fost sintetizate şi împărţite, după cum urmează în studiul efectuat [2]:

a) Extracţii folosind o suspensie de uree solidă în amestecuri de hidrocarburi, fără diluant, în prezenţă de mici cantităţi de promotor.

b) Extracţii folosind o suspensie de uree solidă într-o soluţie concentrată de hidrocarburi într-un solvent care îndeplineşte şi funcţiunea de promotor.

c) Extracţii folosind soluţii apoase saturate de uree şi soluţii concentrate de hidrocarburi în solvenţi promotori.

— Disocierea aductului parafină-uree are loc la temperatură ridicată şi în prezenţa unui solvent.

Se pot deosebi trei tipuri de solvenţi, după solubilitatea unuia sau a ambilor componenţi (parafină şi uree) în solventul respectiv.

Dintre ei, cei mai potriviţi sînt solvenţii în care este solubilă numai ureea, de exemplu apa, care se şi foloseşte în mod curent în acest scop.

★

Cercetările de laborator ale autorilor au pornit de la următorul procedeu preparativ de extracţie a parafinelor din petrolul lampant (fracţiunea $C_{12}-C_{18}$).

Petrolul lampant se amestecă (sub agitare mecanică) cu uree în proporţie de 2:1 (petrol: uree) în greutate, cu un adaos de metanol reprezentînd 10% din cantitatea de uree, timp de două ore. Parafinele din petrolul lampant formează aproape instantaneu un aduct alb, cu aspect unsuros, caracteristic. Se filtrează neparafinele — nereacţionate —, iar aductul se spală pe filtru cu un solvent pentru îndepărtarea completă a neparafinelor. Aductul se usucă la aer 24 ore, apoi se descompune prin încălzirea la 80°C cu apă, în proporţie de 1:0,75 aduct: apă, timp de o oră, sub agitare mecanică. Se obţin două straturi care se separă. Stratul inferior este o soluţie concentrată de uree, din care se recuperează ureea prin concentrare şi răcire. Stratul superior este format din *n*-parafine. Procedeul preparativ de laborator are pierderi de petrol de circa 14%.

Cercetări de laborator

A. Reproducerea procedeului preparativ

Încercările s-au efectuat pe un petrol lampant indigen ($d_{20}^{4} = 0{,}800$, $n_{20}^{D} = 1{,}455$; interval de fierbere: 190—300°C), folosit ca materie primă pentru mersolaţi, cu conţinut cunoscut în *n*-parafine. Compoziţia petrolului nu a fost cunoscută. S-a lucrat într-un pahar Berzelius de 600 ml, cu un agitator mecanic din sticlă în spirală. Petrolul luat în lucru: 200 g (250 cm^3).

Lucrînd exact în condiţiile procedeului descris s-au obţinut rezultate nereproductibile şi pierderi mari de substanţe, 10—11% în timpul determinării.

De aceea s-au studiat o serie de factori pentru a stabili importanţa lor şi a ajunge la condiţii optime, în care să se obţină rezultate reproductibile.

B. Parametrii studiaţi

a) Timpul de formare a aductului

La variaţia timpului de reacţie între 1/2 oră şi 3 ore nu s-au obţinut diferenţe apreciabile în rezultate, constatîndu-se că timpul de o oră este suficient pentru desăvîrşirea reacţiei.

b) Cantitatea de uree

S-au făcut o serie de probe pentru a se verifica dacă este suficientă cantitatea de uree folosită în proporţie de 1,4 uree: 1 parafină. În acest scop s-au reluat neparafinele separate cu o nouă cantitate de uree şi s-a constatat că se mai obţin parafine (circa 30% din parafinele separate iniţial). La o a doua reluare a neparafinelor ca uree se mai separă încă circa 14% parafine (faţă de cele iniţiale).

Pe baza acestor rezultate s-au făcut probe cu o cantitate de uree mărită cu 25%, adică raport uree: parafine 1,8:1.

În acest caz, la prima reluare cu uree a neparafinelor nu se mai obţin decît circa 3% parafine faţă de cele iniţiale.

Rezultatele arată că este necesar un exces de uree, în concordanţă cu datele din literatura de specialitate, care indică pentru ceruri, parafine solide şi fracţiuni grele de petrol o proporţie foarte mare de uree faţă de cantitatea de parafine prezentă în probă: 6—7 p uree: 1 p parafine.

Lucrînd cu o proporţie de 2:1 uree: parafine, s-au obţinut rezultate bune, dar pentru siguranţă s-a ales pentru lucru proporţia 3:1.

c) Folosirea unui solvent de reacţie

La prepararea aductului, masa de reacţie se prezintă ca o pastă de consistenţă groasă, care îngreuiază atît agitarea în timpul reacţiei cît şi filtrarea ulterioară, aducînd pierderi considerabile de substanţă.

În special în condiţiile folosirii unui exces mare de uree se pune problema folosirii unui solvent de reacţie care să permită formarea aductului în condiţii mai bune, prin diluarea masei de reacţie. S-a folosit în acest scop metanolul (folosit ca promotor de reacţie în cantităţi mici), introdus în reacţie sub forma unui solvent pentru uree; se dizolvă ureea în metanol, la cald, pe baie de apă (120 g uree în 300 ml metanol). Reacţia şi filtrarea decurg, în felul acesta, satisfăcător.

d) Filtrarea aductului

S-a constatat că modul de filtrare a produsului este un factor important pentru obţinerea unor rezultate corecte şi reproductibile.

O filtrare necorespunzătoare falsifică rezultatul, dînd valori mai mari pentru parafine, prin înglobarea neparafinelor în aduct. De aceea filtrarea trebuie făcută pe o pîlnie Buchner la un vid de 15 mm, astfel încît stratul de aduct în pîlnie să fie înalt de circa 1 cm, omogenizat şi foarte bine presat.

În același scop trebuie făcută și spălarea aductului pentru antrenarea neparafinelor cu un solvent potrivit (benzină de extracție 90—110°C, eter de petrol etc.).

Autorii au lucrat cu eter de petrol, a cărui îndepărtare este mai ușoară și completă, evaporîndu-se chiar în timpul filtrării în vid a aductului.

★

În urma cercetărilor efectuate s-a ajuns la un mod de lucru care a dat rezultate satisfăcătoare.

C. Modul de lucru

a) Aparatura

— pahar Berzelius, capacitatea 600 ml;
— agitator mecanic din sticlă în spirală;
— turația agitatorului: 240 rot/min;
— instalații de filtrare: pîlnie Büchner, vas de trompă, trompă de apă (15 mm col. Hg);
— pîlnie de separare, 800 ml.

b) Materiale

— petrol lampant;
— uree;
— metanol;
— eter de petrol.

c) Prepararea aductului

Se dizolvă 120 g uree în 300 ml metanol, într-un pahar Berzelius, la cald, pe baie de apă. Soluția obținută se toarnă sub agitare mecanică într-un pahar Berzelius conținînd 120 ml (100 g) petrol lampant. Se constată o creștere de volum și apar cristale cu aspect onctuos, caracteristic. Se agită amestecul o oră (fără încălzire), după care se lasă să stea 15 min.

Se filtrează terciul format la trompa de apă, cu multă grijă, pentru a rămîne cît mai puține neparafine reținute mecanic în aduct. Apoi se spală aductul cu 3×15 ml eter de petrol pentru îndepărtarea completă a neparafinelor.

Se usucă aductul la aer pînă a doua zi. Se obțin circa 160 g aduct uscat.

d) Descompunerea aductului

Cantitatea de aduct de uree obținută la faza precedentă se fierbe cu 300 ml apă la 80°C timp de o oră, sub agitare mecanică.

După răcire se separă într-o pîlnie de separare două straturi: cel superior, format din parafinele extrase, iar cel inferior format dintr-o soluție concentrată de uree. Parafinele separate au un volum de circa 50 ml (39 g).

Observații. Metanolul se recuperează din filtratul de la aduct prin separare, într-o pîlnie de separare, de stratul de neparafinice. Se completează ureea pînă la cantitatea dorită și se folosește pentru o nouă determinare.

Ureea extrasă cu apă în aduct se recuperează prin concentrarea și filtrarea soluției apoase.

D. Reproductibilitatea și precizia metodei

a) Probe lucrate pe aceeași materie primă

S-au efectuat o serie mare de determinări ale conținutului în parafine pe același petrol lampant, pentru a se verifica reproductibilitatea metodei.

S-a constatat că reproductibilitatea este satisfăcătoare, la un număr de 12 determinări, obținîndu-se pentru parafinele extrase valori cuprinse între 37 și 40%.

b) Determinări efectuate pe amestecuri sintetice

Neavînd la dispoziție parafină pură sau un petrol de compoziție cunoscută, s-au făcut amestecuri sintetice din parafinele și neparafinele separate pe calea aductului cu uree, amestecuri de compoziție similară petrolului lampant folosit la mersoli.

Aplicînd metoda stabilită mai sus pe un amestec sintetic cu 40% parafine, s-au regăsit parafinele inițiale cu o precizie de ± 3%. Este posibil ca aplicarea unor extracții succesive cu uree a parafinelor și neparafinelor să aducă o mărire a preciziei pînă la ± 1%. S-a considerat însă că metoda ar deveni mult prea complicată și laborioasă.

E. Caracteristicile produselor separate pe această cale

Din parafinele și neparafinele extrase s-au făcut o serie de amestecuri sintetice cu procente de parafine variind între 0 și 100%, amestecuri pe care s-au determinat o serie de caracteristici fizice ca densitatea, indicele de refracție și punctul de congelare. S-au obținut rezultatele redate în tabela 1.

Rezultatele înscrise în tabela 1 se pot reprezenta grafic ca în figura 1.

Aceste rezultate sînt valabile, desigur, pentru materia primă folosită de autori. Ele pot da o indicație orientativă asupra compoziției unui petrol de această proveniență.

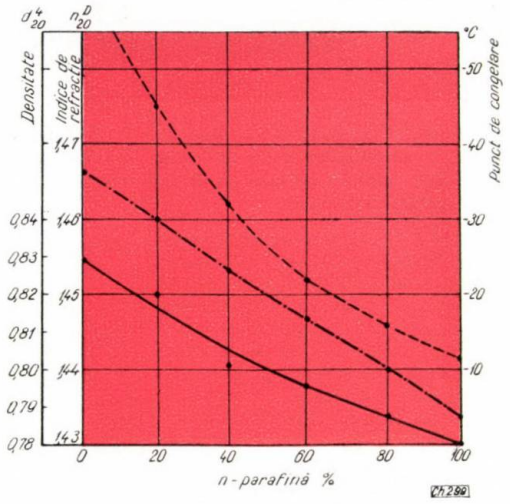


Fig. 1.

Concluzii

1. În urma încercărilor efectuate s-a elaborat o metodă relativ simplă și cu o precizie satisfăcătoare pentru determinarea conținutului în *n*-parafine al unui petrol lampant indigen.

2. Principiul metodei este aplicat în literatura de specialitate pentru alte tipuri de fracțiuni de petrol; condițiile de lucru au fost însă stabilite de autori pentru fracțiunea respectivă.

Tabela 1

Nr. crt.	Compoziția amestecului: Componenți	Compoziția amestecului: în greutate %	Densitate, d^4_{20}	Indice de refracție, n^D_{20}	Punct de congelare, °C
1	Parafine Neparafine	0 100	0,8339	1,4661	< −50,0
2	Parafine Neparafine	20 80	0,8206	1,4600	−45,0
3	Parafine Neparafine	40 60	0,8090	1,4531	−32,0
4	Parafine Neparafine	60 40	0,7964	1,4467	−22,0
5	Parafine Neparafine	80 20	0,7865	1,4400	−15,5
6	Parafine Neparafine	100 0	0,7800	1,4337	−11,0

3. Precizia metodei s-ar putea mări prin complicarea și ingreuierea operațiilor prin extracții succesive cu uree. Considerăm însă acest lucru inutil, prin faptul că s-ar scădea importanța aplicației practice a procedeului.

4. S-a stabilit compoziția unui petrol lampant, fracțiunea 190—300°C, ca avînd un procent de parafine normale de 40—45%.

Bibliografie

1. Rosenberg, L. M. În: I. S. Gench. Dokladî Akad. Nauk. S.S.S.R. **84**, nr. 3, martie 1952, p. 523—526.
2. Vîntu, G. și alții. În: Studii și cercetări de chimie **2**, nr. 1—2 ianuarie—februarie 1954 p. 61—87.
3. Spengler, G. și Jantzen, E. În: Fette, Seifen, Anstrichmittel **62**, 1960, p. 19—25.
4. Hessler, W. și Meinhardt, G. În: Fette, Seifen, Anstrichmittel, **51**, nr. 7, iulie 1953, p. 441.
5. Schlenk, H. În: Liebigs Ann., Chem. **565**, 1949, p. 204.
6. Hideschi Kuraku și alții. În: Kagaku (Science) **22**, 1952 p. 363.
7. Kazakova, N. D. și alții. În: Trudy Inst. Khin. Nauk. Akad. Nauk. S.S.S.R. **2**, 1958, p. 210—217.
8. *** Petroleum 1953, p. 151—152.
9. Zimmerschied, W. S. și alții. În: Ind. Eng. Chem. **42**, 1950, p. 1 300.
10. Mair, B. J. și alții. În: Anal. Chem. 1957, p. 92.
11. *** Proces tehnologic de laborator ICECHIM pentru fabricarea mersolaților, 1960.

SCURTE COMUNICARI

A. Chira: **Dozarea fotocolorimetrică a cantităţilor mici de cupru din zinc şi cadmiu metalic cu dietilditiocarbamat de sodiu**

Cuprul bivalent, în soluţie amoniacală de citrat la *p*H=9, formează cu dietilditiocarbamatul de sodiu o suspensie coloidală brună — dietilditiocarbamatul de cupru. Complexul de cupru este solubil în solvenţii organici, ca tetraclorură de carbon, cloroform, alcool amilic, acetat de amil şi xilen. Extractul colorat în galben se determină fotocolorimetric. Lungimea de undă cu absorbţie maximă pentru dietilditiocarbamat este ~ 435 mμ în domeniul vizibil.

La *p*H=9, o serie de elemente nu precipită cu dietilditiocarbamatul de sodiu sau nu sînt extrase de solventul organic întrebuinţat pentru cupru. Cîţiva dietilditiocarbamaţi sînt coloraţi alb sau se apropie de culoarea albă (zinc, indiu, cadmiu, plumb, argint, antimoniu) şi nu deranjează la determinarea cuprului. Fierul, în cantităţi mici în soluţia amoniacală de citrat la *p*H=9, nu reacţionează cu dietilditiocarbamatul de sodiu. Elementele care deranjază Ni, Co, Mn se complexează cu acid etilendiaminotetraacetic.

Modul de lucru. Trasarea curbei-etalon. Pentru dozările cantitative s-a folosit metoda scării culorilor. S-au pregătit soluţii-etalon colorate, cu conţinut diferit şi cunoscut de cupru, lucrîndu-se în aceleaşi condiţii atît la pregătirea soluţiilor cît şi la măsurarea intensităţii coloraţiei şi pentru proba de analizat şi pentru proba-etalon.

Se cîntăreşte 1 g de cupru metalic p. a., se dizolvă în 25 ml acid azotic diluat 1:1, se îndepărtează oxizii de azot prin fierbere, se adaugă 100 ml apă, iar soluţia se trece într-un balon cotat de 1 000 ml, se diluează cu apă pînă la semn şi se agită (soluţia *A*).

10 ml din soluţia *A* se trec într-un balon cotat de 200 ml, se diluează cu apă pînă la semn şi se agită (soluţia *B*). 1 ml soluţie *B* conţine 0,05 mg cupru.

Soluţia de zinc pentru trasarea curbei-etalon. Se cîntăresc 50 g zinc metalic p.a., se dizolvă în acid clorhidric *d*= 1, 19,

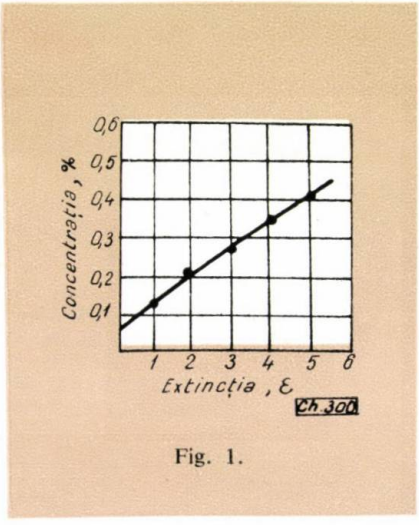


Fig. 1.

se adaugă 1 ml soluţie saturată de clorat de potasiu. După dezagregare la cald, soluţia se răceşte, se aduce la semn într-un balon de 1 000 ml cu apă şi se agită.

Construirea curbei-etalon. În cinci pîlnii de separare a cîte 100 ml se introduc succesiv cîte 25 ml soluţie-etalon de zinc şi se adaugă, cu ajutorul unei microbiurete, pe rînd cîte 1, 2, 3, 4, 5 ml soluţie *B* etalon de cupru. Se diluează soluţia pînă la un volum de 30 ml, se adaugă 5 ml soluţie de citrat de sodiu 20% şi 10 ml soluţie de dietilditiocarbamat de sodiu 0,1%, agitîndu-se după fiecare adăugare. Se adaugă 10 ml tetraclorură de carbon şi se agită timp de două minute. Extractul de tetraclorură de carbon colorat se trece într-un balon cotat de 50 ml. Se repetă extracţia de 2—3 ori cu cîte 7 ml tetraclorură de carbon, pînă cînd ultimul extract este incolor.

Se adună extractele în balonul de 50 ml, se diluează cu tetraclorură de carbon pînă la semn şi se agită. Soluţiile astfel pregătite se fotometrează. Rezultatele se înscriu grafic (fig. 1); pe abscisă se citesc concentraţiile soluţiilor fotometrate, iar pe ordonată extincţiile respective.

Efectuarea determinării: se cîntăresc 10 g zinc sau cadmiu metalic, se dezagregă cu acid clorhidric *d*=1,19 şi se oxidează fierul cu clorat de potasiu la fierbere. Se răceşte soluţia, se aduce cu apă la semn într-un balon de 100 ml; 25 ml din această soluţie se trec în pîlnia de separare, se adaugă citrat de sodiu, soluţie de dietilditiocarbamat de sodiu şi se extrage complexul colorat în aceleaşi condiţii ca şi la curba-etalon. Concentraţia minimă de cupru care se poate determina prin această metodă este de 0,0004%.

S-a lucrat cu un fotocolorimetru FEM-K cu filtre cu ajutorul căruia se mai dozează următoarele metale: aluminiul din zinc metalic cu eriocromcianină R şi cromul din clincher cu difenilcarbazidă. Metoda se bazează pe formarea complexului colorat purpuriu a Cr^{VI} cu difenilcarbazidă în mediu slab acid. Cu această metodă se pot doza γ Cr/l.

Conţinutul de crom din clincher provine din uzura căptuşelii cromomagnezitice a cuptorului. Prin dozarea cromului se poate urmări cu uşurinţă gradul de uzură a căptuşelii.

Lucrarea a fost efectuată în Laboratorul Central al Uzinei chimico-metalurgice din Copşa-Mică.

Bibliografie

1. Ciniko, V. T. şi Selkanovteva, A. I. În: Zavodskaiia laboratoriia nr. 11, noiembrie 1950.
2. Sandell, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals. 1959. În: Betriebsanalysen: Analyse der Metalle 2, 1953.

Uzina chimico-metalurgică Copşa Mică — Instalaţia de recuperare a zincului din zgure.

O metodă perfecționată de obținere a fenolului sintetic

Metoda de obținere a fenolului prin oxidarea cumenului, urmată de descompunerea hidroperoxidului de cumen, are dezavantajul rezultării unor cantități apreciabile de produse secundare neutilizabile (gudroane fenolice). Astfel, dintr-o tonă de fenol tehnic rezultă 230 kg gudroane, formate în special din 2,2-fenil-4-hidroxifenil-propan, 2,4-difenil-4-metil-pentenă-2 și acetofenonă.

Cercetări recente efectuate în U.R.S.S. au stabilit posibilitatea perfecționării radicale a tehnologiei de obținere concomitentă a fenolului și acetonei prin hidrogenarea gudroanelor fenolice cu obținerea cumenului, care se recirculă în faza de oxidare la hidroperoxid, și a etilbenzenului, materie primă de mare valoare.

Schema tehnologică elaborată cuprinde următoarele etape: *1)* spălarea materiei prime cu acizi diluați (pentru descompunerea fenoxizilor de sodiu și dizolvarea sulfatului de sodiu format); *2)* hidrogenarea selectivă a gudroanelor pe catalizator de Al_2O_3-Co-Mo, la 50 at și 350°C; *3)* rectificarea produsului hidrogenat; *4)* spălarea alcalină a urmelor de fenol și cumen.

Cercetările au arătat că în locul hidrogenului se poate utiliza un amestec de metan și hidrogen cu un conținut de 30—40% H_2 (mol).

Randamentul în produse chimice valoroase obținut la prelucrarea gudroanelor fenolice lipsite de fenol este de 85%, din care: etil-benzen — 13%, cumen — 49%, fenol — 23%, la un consum de hidrogen de 1,7%. Produsele obținute corespund caracteristicilor standardizate pentru materii prime utilizate în sinteza organică. Reziduurile de distilare rezultate în cantități reduse pot fi utilizate drept combustibil nesulfuros pentru cazane (puterea calorifică este de 9 400 kcal/kg, temperatura de solidificare de —20°C).

Introducerea tehnologiei elaborate în practica industrială va permite o creștere a producției de fenol sintetic cu 12% fără un consum suplimentar de benzen deficitar, cum și obținerea concomitentă a unei cantități de ~3% etil-benzen (raportat la fenol).

În prezent se găsește în curs de proiectare o instalație industrială de hidrogenare selectivă a gudroanelor fenolice, ce urmează a fi montată într-o serie de uzine.

Conferința asupra obținerii și analizei elementelor și substanțelor de înaltă puritate

La Institutul de chimie al Universității din Gorki a avut loc o conferință asupra obținerii și analizei elementelor și substanțelor de înaltă puritate. Lucrările conferinței s-au desfășurat pe trei secții: obținerea elementelor și substanțelor de înaltă puritate, metode fizice de analiză și metode chimice de analiză. S-au prezentat în total 75 de referate și comunicări.

O atenție deosebită s-a acordat obținerii și analizei siliciului, sulfului, arsenului, fosforului, seleniului și altor substanțe, arătîndu-se că metoda cea mai rațională de purificare înaintată a acestor substanțe este separarea în mai multe trepte.

O. P. Melkova și N. K. Rudnevski au prezentat o metodă de dozare spectrală cantitativă a Cr, Ni, Ag, Co, Cu, In, Mn în sulful de înaltă puritate. Limita de detecție este de 1.10^{-4}—5.10^{-6}%, iar eroarea medie de 10—28%.

H. I. Zilberștein, M. M. Piriutko și colaboratorii au comunicat o metodă spectrală de dozare a Ag, Mn, Cu, In, Ga, Al, Fe, Ni, Pb, Ca, Zn în siliciul semiconductor (cu îmbogățirea prealabilă a impurităților).

S-a prezentat, de asemenea, o serie de comunicări privind dozarea spectrografică a microimpurităților în fosfor (M. M. Koșeleva, I. K. Krotova), aluminiu (N. A. Rudneva, L. I. Pavlenko ș.a.) și antimoniu (A. V. Abramov ș. a.).

I. L. Agajonov, N. V. Larin și G. G. Deviatîh au arătat că analiza spectrometrică de masă a monosilanului permite dozarea cantitativă a impurităților de diboran, hidrură de germaniu, arsină cu o sensibilitate relativă de 10^{-4}%.

Referatele prezentate de N. A. Gluhareva, A. N. Murina ș.a. au tratat problema aplicării analizei prin radioactivare.

A. A. Papel și E. D. Grajdannikov au arătat că impuritățile paramagnetice pot fi determinate prin metoda rezonanței protonice paramagnetice.

Determinarea microimpurităților de ordinul 10^{-7}% fără îmbogățirea prealabilă se poate realiza — conform referatului lui I. M. Korenman — prin metoda biologică de analiză chimică, utilizînd ca indicatori biologici plante inferioare și microorganisme.

Referatul lui K. B. Iațimirski a fost consacrat perspectivelor de dezvoltare a metodei catalitice de dozare a microimpurităților, iar referatul lui E. A. Bojevolnova a tratat problema metodelor luminescente.

O serie de comunicări au oglindit perspectivele utilizării polarografiei anodice pentru determinarea unor cantități mici de impurități (S. I. Siniakova, E. N. Vinogradova ș.a.).

S-au propus o serie de metode colorimetrice simple pentru dozarea unor microimpurități în TiO_2 (A. A. Tumanov, A. N. Sidorenko), a impurităților de seleniu în sulful de înaltă puritate (I. M. Korenman, Z. I. Glazunova), a beriliului în aliajele de cupru și metalele pure (L. O. Matveev, M. Z. Iampolski).

În rezoluția conferinței s-a recomandat intensificarea lucrărilor de obținere și analiză a substanțelor de înaltă puritate destinate tehnicii semiconductoarelor, eliminarea paralelismelor, o coordonare mai clară a acestor lucrări, precum și elaborarea unor studii comparative asupra diferitelor metode de obținere și analiză a acestor substanțe.

Consfătuirea tehnico-științifică cu privire la combaterea coroziunii în medii agresive

La Leningrad a avut loc o consfătuire tehnico-științifică asupra combaterii coroziunii în medii agresive, organizată din inițiativa Institutului de cercetări în domeniul cauciucului sintetic «S. V. Lebedev», în colaborare cu filiala din Leningrad a Societății unionale de chimie «Mendeleev», Consiliul regional al economiei naționale și Centrul pentru propaganda tehnico-științifică din Leningrad.

La consfătuire au luat parte 260 de delegați din partea institutelor de cercetări, a organizațiilor de proiectări și a uzinelor chimice. În afară de probleme teoretice, consfătuirea a dezbătut o serie de probleme practice, legate de utilizarea noilor metale, aliaje și materiale nemetalice în tehnica anticorosivă.

Ia. M. Kolotîrkin a prezentat un referat asupra comportării la coroziune a metalelor la pasivarea anodică și chimică în soluții de electroliți. Referatul s-a oprit și asupra problemelor de depasivare a metalelor de către halogeni și a rolului factorilor chimici în desfășurarea proceselor de coroziune în soluții.

Referatul lui G. A. Balezin a tratat aspectele teoretice și practice ale combaterii coroziunii în soluțiile de acizi și baze cu ajutorul inhibitorilor, iar E. I. Litvinova a comunicat unele observații cu privire la cazurile tipice de coroziune a aparaturii în industria chimică.

O serie de referate au fost consacrate comportării la coroziune a oțelurilor cu crom (Iu. I. Arceakov, I. D. Grebeșkov), a oțelurilor inoxidabile cu conținut scăzut de nichel (A. A. Babakova și colaboratorii), a titanului și aliajelor sale (E. A. Borisova, A. B. Janovskaia), a zirconiului și altor metale rare și a aliajelor lor cu staniu, niobiu, tantal, molibden (I. D. Nefedova și colaboratorii).

V. A. Toropov și A. N. Krutikov au comunicat despre perspectivele de utilizare a bimetalelor în construcția de utilaj chimic, iar A. Ia. Șapiro a prezentat un studiu asupra posibilităților de economisire a oțelurilor aliate prin placarea utilajelor din industria chimică cu straturi subțiri din aceste metale.

În referatul introductiv, care a deschis seria comunicărilor privind utilizarea noilor materiale nemetalice în tehnica anticorosivă, I. Ia. Klinov a abordat problema direcţiilor de dezvoltare şi aplicare a materialelor polimere în combaterea coroziunii.

Un mare număr de referate a tratat despre utilizarea în acest scop a unor materiale sintetice, şi anume: cauciuc sintetic (G. Ia. Vorobieva), nairit lichid (L. P. Malşina), compoziţii autovulcanizabile pe bază de tiocoli lichizi (A. L. Labutina şi N. S. Fedorova) şi latexurile tiocolice (L. P. Raspopova), ebonită (Iu. V. Brianţeva), acoperiri azbovinilice (R. S. Roskina, E. A. Zitar).

K. S. Bergman a comunicat rezultatele obţinute în elaborarea unor noi tipuri de betoane termorefractare pentru protecţia aparaturii din industria acidului sulfuric.

L. Z. Zasubina a tratat unele aspecte ale utilzării acoperirilor cu emailuri protectoare în industria chimică.

După un larg schimb de păreri între participanţi, consfătuirea a adoptat o rezoluţie care cuprinde o serie de recomandări privind îmbunătăţirea metodelor de combatere a coroziunii în industria chimică şi în ramurile industriale înrudite.

Informări tehnice

În cursul trimestrului I/1962, un colectiv de la ICECHIM şi de la Combinatul poligrafic « Casa Scînteii » a pus la punct un lac pentru tipărituri pe bază de poliacetat de vinil. Pelicula subţire şi transparentă, obţinută din lac la o singură trecere prin maşina de lăcuit, conferă coperţilor de cărţi, ilustratelor etc. un luciu comparabil cu cel obţinut pînă în prezent numai cu lacul de Manilla copal, din import.

Prin introducerea noului lac, care se fabrică la Uzinele chimice Rîşnov, pornind de la acetat de vinil, s-a eliminat importul de răşină copal şi s-au obţinut coperţi lăcuite cu bune rezistenţe la lumină şi intemperii, rezistente la uleiuri şi grăsimi, ca şi la îndoiri repetate.

★

De altfel, acest produs nu este primul material plastic fabricat pe bază de acetat de polivinil, introdus în industria noastră poligrafică. Din anul 1959, la Combinatul poligrafic « Casa Scînteii » se lucrează curent cu Aracet P (Adevin P), un adeziv pe bază de emulsie polivinilică, care înlocuieşte cleiul de oase la lipirile de hîrtie, textile, piele şi carton. Proprietăţile excepţionale adezive, rezistenţa mare la sfîşiere, flexibilitatea prezentată de pelicula uscată de pe cotorul cărţii, cît şi timpul de priză rapid, de circa 7 minute, la temperatura ambiantă, determină ca Aracetul P să fie folosit în legătorie la:

- încleieri de cărţi cusute cu pînză;
- legări de cărţi necusute;
- legări de colecţii de ziare;
- lipiri de diagrame, etichete etc.

Sesiunea generală a Secţiei de ştiinţe chimice a Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S.

La Moscova a avut loc recent o sesiune generală a Secţiei de Ştiinţe chimice a Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S. Academicianul N. N. Semenov, secretarul Secţiei de ştiinţe chimice, a prezentat raportul intitulat «Congresul al XXII-lea al P.C.U.S. şi perspectivele de dezvoltare a ştiinţei chimice».

Un număr de 14 savanţi au luat parte la discuţiile pe marginea acestui raport. A. V. Nikolaev, membru-corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., care a subliniat necesitatea unui contact strîns între institutele Academiei din Moscova şi savanţii filialei siberiene a Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S.

G. B. Bokii, membru-corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., a indicat căile principale de dezvoltare a lucrărilor de chimie anorganică, relevînd importanţa cercetărilor teoretice care leagă proprietăţile fizice, compoziţia şi structura substanţelor chimice. Aceste cercetări trebuie efectuate în mod coordonat de fizicieni, fizico-chimişti şi alţi specialişti.

Academicianul A. N. Frumkin a făcut o serie de propuneri privind dezvoltarea chimiei fizice a corpului solid, în speţă a semiconductoarelor.

N. M. Javoronkov, membru-corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., a prezentat unele consideraţii privind strîngerea legăturilor între Secţia de ştiinţe chimice şi industria chimică (întărirea colaborării cu institutele departamentale, ridicarea nivelului de pregătire a cadrelor, îndrumarea consiliilor ştiinţifice în alegerea tematicii de cercetare).

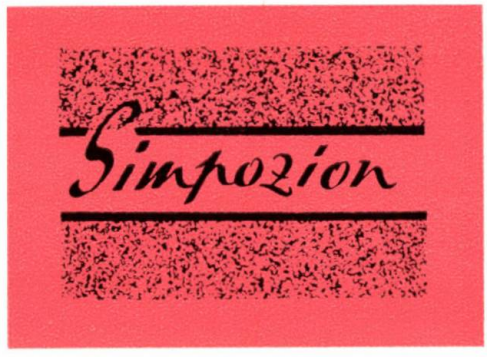
I. P. Alimarin, membru-corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., a subliniat importanţa intensificării lucrărilor metodice în domeniul chimiei analitice şi a introducerii automatizării în controlul fabricaţiei şi analizei. El a atras atenţia asupra necesităţii de a se mări precizia lucrărilor analitice şi a determinărilor de constante şi etaloane.

Academicianul S. I. Volfkovici a propus lărgirea cercetărilor în domeniul teoriei proceselor chimico-tehnologice care au loc la temperaturi ridicate şi scăzute, precum şi la presiuni foarte mari. El a scos în evidenţă importanţa legării strînse a chimiei de tehnologie, necesitatea introducerii rapide a materialelor plastice, îngrăşămintelor chimice şi stimulatorilor de creştere în agricultură.

S. Z. Roghinski, membru-corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., s-a ocupat de problema pregătirii cadrelor tinere de cercetători ştiinţifici.

Academicianul A. P. Vinogradov a atras atenţia asupra unei mai bune dotări a institutelor cu instrumente şi aparatură modernă. El a preconizat crearea unor laboratoare specializate în lucrări de radiochimie şi a subliniat necesitatea unei colaborări strînse între chimişti şi geologi în vederea studierii complexe a proceselor care au loc în scoarţa pămîntului.

Sesiunea a adoptat un proiect de rezoluţie care va servi ca bază pentru elaborarea rezoluţiei definitive, cuprinzînd toate completările, observaţiile şi recomandările făcute de participanţii la discuţii.



Comisia de polimeri a Secţiei de chimie a organizat în cursul anului acesta un ciclu de dicuţii tehnice pe tema: « *Metode de caracterizare a polimerilor* », cu scopul de a lămuri problemele de metode de analiză ce se folosesc actualmente la noi în ţară pentru caracterizarea atît a polimerilor fabricaţi la noi cît şi a celor care sînt prelucraţi. Aceste discuţii tehnice urmăresc să ajute la îmbunătăţirea calităţii produselor plastice din R.P.R. şi să introducă în producţie o serie de metode noi şi precise de caracterizare.

Referatele prezentate au arătat stadiul internaţional al problemei, cu aplicabilitatea ei la noi în ţară.

Prima şedinţă a avut loc în luna aprilie; în cadrul acesteia s-au discutat problemele legate de referatele următoare:

1. Unele măsurători viscozimetrice la soluţiile diluate de polimeri — chim. Fl. Florea şi ing. L. Cociumian.

2. Cercetarea polimerilor cu ajutorul spectrografiei în infraroşu — chim. G. Stănescu.

Următoarea şedinţă a avut loc în luna mai cu următoarele referate:

1. Metodica de evaluare a plastifianţilor pentru policlorură de vinil — ing. S. Kornbaum şi ing. E. Biazzi.

2. Rezistenţa la agenţi chimici — ing. St. Pîrvulescu.

3. Caracterizarea emulsiilor — ing. M. Mateescu şi ing. Gh. Gothard.

Protecția muncii

Unele măsuri privind manipularea titanului și a compușilor săi

Titanul sub formă de pulbere se aprinde în aer la temperaturi de peste 460°C. La temperatura obișnuită, cînd este răspîndit în aer sub formă de pulbere fină, în concentrații de peste 44 g/m³, poate provoca explozii puternice în prezența unei scîntei electrice sau a unei alte surse de aprindere. De asemenea, titanul sub formă de pulbere se poate autoaprinde și prin acumularea de electricitate statică în timpul manipulării. Din aceste motive, la manipularea titanului sub formă de pulberi sau strunjituri trebuie luate măsuri speciale de precauție. De obicei se manipulează în mediu umed. Cînd umiditatea pulberii este mai mică de 20%, pulberea trebuie ambalată în bidoane metalice ce nu depășesc 45 l, care la rîndul lor sînt introduse în cutii de lemn. Aceste ambalaje trebuie depozitate în clădiri special amenajate, lipsite de orice pericol de incendiu și prevăzute cu pereți mobili, care să cedeze în caz de explozie. Buretele de titan va fi depozitat în recipienți de oțel foarte curați și acoperiți. Atît depozitarea recipienților cu pulberi cît și a celor conținînd titan sub formă spongioasă va fi astfel făcută, încît în caz de incendiu să nu fie acumulate cantități mari de metal într-un singur loc. Pentru titanul ce se prezintă sub formă de foi sau bare, nu s-a constatat pînă în prezent nici un pericol de autoaprindere. Sub această formă însă titanul trebuie ferit de contactul cu praful și cu grăsimile. Depozitarea titanului sub această formă trebuie făcută într-un depozit perfect curat, izolat de clădirile înconjurătoare și ferit de pericolul incendiilor.

Datorită proprietăților acestui metal, prelucrarea lui trebuie să se facă sub o răcire puternică cu apă. Mașinile-unelte cu care se prelucrează trebuie să fie bine ascuțite, pentru a se evita încălzirea șpanului în timpul formării acestuia la temperaturi ridicate, deoarece la 704°C titanul descompune vaporii de apă cu formare de hidrogen liber, care arde sau explodează. Nu este permisă răcirea metalului în timpul prelucrării cu aparate de răcire pe bază de ulei, întrucît acestea se aprind. De asemenea, tratarea pieselor de titan cu agenți de decapare trebuie făcută cu multă atenție și numai după ce acestea au fost răcite, întrucît, la temperaturile relativ ridicate la care rezultă prin prelucrarea mecanică, ele pot reacționa violent cu agenții chimici, aprinzîndu-se.

Biclorura de titan este o pulbere piroforică în aer la temperatura obișnuită. În atmosferă de gaz inert, la temperatura camerei, aceasta se disociază lent în tetraclorură de titan și titan metalic, care este foarte piroforic la temperatura obișnuită. Cu creșterea temperaturii, viteza de disociere a biclorurii de titan crește repede, așa încît trebuie ferită de căldură în timpul depozitării. Triclorura de titan se comportă la fel cu biclorura, cu deosebirea că nu este atît de piroforică la temperatura obișnuită.

Tetraclorura de titan este un lichid incolor care fumegă puternic mai ales în aer umed, formînd un nor persistent ce irită mucoasele, alcătuit din acid clorhidric, oxizi și oxicloruri de titan. Datorită acestor proprietăți, biclorura de titan trebuie păstrată sub atmosferă de gaz inert și la adăpost de umiditate. Depozitarea tetraclorurii de titan trebuie făcută în cilindri feriți de căldură și de acțiunea directă a razelor solare, iar pentru transvazarea substanței ei se deschid încet, în aer liber, pentru evacuarea prealabilă a vaporilor formați, și apoi se trece la manipularea substanței propriu-zise.

În ceea ce privește stingerea incendiilor provocate de titan, mai ales cînd se află sub formă de pulberi, literatura de specialitate arată că pînă în prezent nu s-au găsit mijloace eficace. Apa nu constituie în acest caz un mijloc de stingere, ci de întreținere a focului. Bioxidul de carbon nu ajută decît în mică măsură, deoarece norii de praf de titan ard în atmosfera acestui gaz. Tetraclorura de carbon este de asemenea ineficace. În locurile în care se poate îndepărta aerul (bidoane, camere etanșe etc.), stingerea unor asemenea incendii se poate realiza prin insuflare de argon sau alt element zerovalent. Datorită acestui specific se evită acumularea unor cantități prea mari de pulberi de titan într-un singur loc și se iau toate măsurile de prevedere posibile pentru preîntîmpinarea incendiului.

În ceea ce privește manipularea tetraclorurii de titan, echipamentul de protecție trebuie să protejeze complet omul de contactul cu acidul clorhidric rezultat prin descompunerea acesteia. Mîinile vor fi protejate cu mănuși de cauciuc, iar fața cu un ecran de protecție și cu ochelari. Măștile de protecție cu cartuș absorbant împotriva acizilor sînt utile numai dacă concentrația vaporilor este mică, fapt pentru care este recomandabil să se folosească măști cu oxigen. În cazul în care echipamentul de protecție este stropit cu tetraclorură de titan, se va înlocui imediat cu altul curat și se va feri de contactul cu apa, cu care aceasta reacționează foarte violent.

La manipularea pulberilor de titan, încălțămintea trebuie să nu genereze scîntei, iar îmbrăcămintea trebuie să fie ignifugă și lipsită de buzunare sau cute, în care se pot acumula pulberi. Pe față se vor pune măști sau ochelari de protecție pentru a o feri împotriva arsurilor provocate în caz de incendiu.

Unele măsuri de protecție la prelucrarea politetrafluoretilenei

Politetrafluoretilena este un polimer cu o foarte slabă conductibilitate termică și electrică, cu o antiaderență totală și cu o inerție chimică necunoscută pînă acum la nici un alt polimer, acesta nefiind atacat de nici un agent chimic la temperaturi variind între −70 și +250°C, în afara metalelor alcaline. Aceste proprietăți ale polimerului deschid, pe de o parte, domenii din ce în ce mai largi de utilizare în industria chimică, electrotehnică și a construcțiilor de mașini, iar pe de altă parte creează dificultăți la prelucrare, care, neputîndu-se realiza cu ajutorul nici unui solvent, se efectuează la temperaturi ridicate.

În timpul prelucrării, polimerul se degradează parțial cu degajarea unor produse gazoase conținînd fluor, care, fiind toxice, impun anumite măsuri de protecție corespunzătoare.

Din examinarea structurii acestui polimer a rezultat că macromoleculele de politetrafluoretilenă sînt liniare, fără ramificații laterale, și prezintă tendința de orientare paralelă, constituind astfel, în cadrul masei amorfe și dezordonate, anumite regiuni ordonate, denumite « cristaline ».

Prin încălzirea lentă a polimerului, această cristalinitate crește într-o primă etapă, regiunile ordonate servind drept germene. Prin continuarea încălzirii însă, cristalinitatea dispare complet la o temperatură, denumită impropriu « punctul de topire » al politetrafluoretilenei, de 327°C. Ca aspect exterior, polimerul nu suferă nici o modificare prin această schimbare de structură. Încălzit în continuare, polimerul începe să se autodegradeze lent într-un ritm mai accelerat decît la temperaturi mai joase, mărindu-se astfel pericolul inhalării de fluorură de carbonil, de perfluorpropen și alți compuși fluorurați, de asemenea toxici.

Cantitatea de polimer descompusă pe oră în părți la milion în funcție de temperatură crește de la 2 pentru temperaturi variind între 200 și 300°C, pentru a atinge 10 la 360°C, 60 la 390°C și 900 la 420°C. Creșterea rapidă a indicelui de degradare la temperaturi de peste 400°C a determinat elaborarea unor procedee de prelucrare care să decurgă sub această temperatură.

Chiar în aceste condiţii, la prelucrarea politetrafluoretilenei trebuie luate următoarele măsuri de protecţie:

— încăperile în care se prelucrează acest polimer trebuie să fie bine ventilate şi cu instalaţii independente de cele ale etuvelor în care are loc fritarea pulberii de polimer preformată;

— în încăperile sau în zonele în care ar exista pericolul răspîndirii pulberii de politetrafluoretilenă nu este permis fumatul sau deţinerea de tutun sau ţigări, care se pot îmbiba cu asemenea pulberi şi care în timpul fumatului, prin descompunere termică, generează compuşi cu fluor volatili, ce se inhalează în plămîni.

Din experienţa de pînă acum, inhalarea produselor de descompunere termică a politetrafluoretilenei prin fumat a dat pentru următoarele 24 ore simptomele unui început de gripă cu o stare generală proastă, fără să lase vreo sechelă.

Literatura de specialitate atrage atenţia chiar asupra unor exagerări privind toxicitatea produselor de piroliză a politetrafluoretilenei, în sensul că în anul 1957, în S. U. A., s-a acuzat moartea unui muncitor care a fumat o ţigară dintr-un pachet lăsat deschis într-o încăpere în care se prelucra politetrafluoretilena, dar în urma unei anchete serioase această afirmaţie a fost dezminţită. Cu toate acestea, măsurile de evitare a inhalării produselor volatile rezultate prin piroliza politetrafluoretilenei trebuie asigurate, întrucît aceste produse sînt toxice. În utilizarea curentă a polimerului, produsele de degradare nu apar, aşa încît polimerul ca atare este lipsit de toxicitate.

Metodă de obţinere a tulpinilor fagorezistente de *clostridium aceto-butilicum* — colectiv Vl. Topciu

Tulpinile *aceto-butilicum* se folosesc în industria fermentativă a butanol-acetonei, pentru transformarea amidonului din făină de porumb în produse finite, şi anume în butanol, acetonă şi alcool etilic.

Pînă în prezent, în această industrie s-a utilizat tulpina de *clostridium aceto-butilicum* Weitzmanni, care prezintă dezavantajul că este sensibilă la bacteriofag, ceea ce poate duce la dificultăţi serioase în fabricarea butanol-acetonei, prelungind considerabil durata de fermentare, şi în infectările puternice determină oprirea completă a procesului de fermentare.

În urma studiilor efectuate, colectivul de inventatori a ajuns la concluzia că acest proces de fermentare este tulburat în activitatea sa normală prin infectarea bacteriei cu un virus filtrant, care se hrăneşte pe seama culturii, distrugînd-o complet, iar fermentaţia se opreşte pentru 5—8 ore, după care se poate relua prin apariţia unei culturi secundare, fragile şi dezechilibrate. Ca urmare, randamentul normal de solvenţi neutri scade, iar un procent destul de ridicat de vase de fermentaţie se suprainfectează cu bacterii din atmosferă (bacterii lactice, bacilul *subtilis*), care compromit plămada din vasul de fermentare. Pierderile înregistrate la materia primă, consum de energie electrică, manoperă etc. sînt considerabile.

S-a constatat deci că acest duşman al procesului de fermentare este de fapt un virus filtrant, şi anume un bacteriofag.

Pentru remedierea acestei deficienţe, colectivul a urmărit găsirea unei tulpini de bacterii aceto-butilice care să fie rezistentă la bacteriofagul respectiv.

Pentru punerea la punct a procedeului de obţinere a tulpinilor rezistente la fag, s-a pornit de la principiul cunoscut în bacteriologie de a pune în contact bacteriile sensibile de *clostridium aceto-butilicum* cu bacteriofagul lor specific care le atacă. Această metodă poate varia după cum se utilizează formele sporulate sau vegetative ale bacteriilor, bacteriofagul concentrat sau diluat, momentul şi durata contactului dintre bacterie şi bacteriofag.

Din toate aceste variaţii posibile au fost alese constantele optime care să ducă la o rezistenţă stabilă în timp a tulpinilor rezultate şi la o putere de fermentare a amidonului în gradul cel mai înalt; autorii metodei au obţinut tulpini fagorezistente de *clostridium aceto-butilicum*, prin punerea în contact a tulpinii fagosensibile de *clostridium aceto-butilicum* din industrie, inactivată în prealabil prin şoc termic, cu bacteriofagul său specific, în momentul minimei rezistenţe a bacteriilor.

Fagul specific se obţine prin filtrarea plămăzii din prefermentatoarele care au suferit liză, iar titrarea s-a făcut în mod clasic, preparînd diluţii din 10 în 10, pînă la diluţia maximă, de 1/10 000 000 sau chiar mai mare dacă este cazul. Toate diluţiile s-au pus în contact cu bacteria *clostridium aceto-butilicum* şi s-a cercetat care este ultima diluţie la care bacteriofagul produce liză.

Cu această din urmă diluţie s-au făcut încercări de fagorezistenţă. Titrul bacteriofagului a fost verificat, constatîndu-se că se menţine timp îndelungat prin îngheţare.

Contactul dintre bacteriile sensibile şi bacteriofagul specific s-a făcut după şase ore de la însămînţarea bacteriilor în mediu, adică exact în perioada de înmulţire maximă, deci şi de rezistenţă minimă. Atacul cu fag în acest moment fiziologic a dus la variabilitatea dirijată a acestor bacterii şi la o imunitate stabilă faţă de bacteriofagul utilizat.

Rezultă deci că metoda elaborată prezintă elemente de noutate, şi anume: se utilizează spori inactivi prin căldură înaintea fiecărei treceri, se utilizează atacul bacteriilor cu bacteriofagul respectiv în momentul minimei rezistenţe, adică de înmulţire maximă — cînd variabilitatea dirijată este favorizată — , se utilizează fagi concentraţi, titraţi săptămînal, titrul fiind păstrat prin îngheţare, iar procesul tehnologic utilizează două faze. În prima fază se fac 4—12 treceri ale bacteriilor în contact cu fagul, pînă se ajunge la obţinerea rezistenţei la fag, în care timp funcţia fermentativă este complet distrusă; a doua fază este reprezentată prin 3—6 treceri ale tulpinilor devenite rezistente la bacteriofag, fără adăugarea de bacteriofag cu scopul de a readuce la normal funcţia fermentativă a bacteriilor. Revenirea la normal se constată prin elaborarea de solvenţi neutri în plămada distilată după 48 ore de fermentare la termostat.

Tulpinile de bacterii preparate după metoda ce face obiectul invenţiei se caracterizează printr-o rezistenţă solidă permanentă faţă de bacteriofagul specific şi printr-o putere de fermentare stabilă şi completă a amidonului.

De asemenea, importanţa metodei constă şi în aceea că, la apariţia unui nou tip de fag (deoarece trebuie să arătăm că numărul fagilor este foarte mare), care ar tulbura procesul de fermentare, bacteria poate fi imunizată şi la acest fag, astfel încît procesul să decurgă normal.

În concluzie, invenţia respectivă pune la dispoziţia industriei fermentative pentru fabricarea solvenţilor o metodă sigură şi eficace pentru prevenirea infecţiilor bacteriologice, ceea ce permite realizarea sarcinilor planului şi în plus realizarea de economii importante prin înlăturarea pierderilor de materii prime şi creşterea randamentului de butanol, acetonă şi alcool etilic.

Astfel, la fabrica «Solventul»—Timişoara, în timp de un an s-au realizat economii în valoare de 1 700 000 lei.

Deşi procedeul de obţinere directă a fenolului prin oxidarea benzenului în fază de vapori a fost abandonat în ultimii ani, datorită randamentelor slabe obţinute, în anul acesta va intra în funcţiune o uzină cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an, datorită îmbunătăţirilor ce s-au adus construcţiei reactorului, precum şi folosirii unui nou tip de catalizator. Noul procedeu prezintă avantajul că oxidarea este foarte selectivă, rezultînd cantităţi minime de produse secundare.

DOCUMENTARE

Chimie anorganică

Inhibitor contra oxidării grafitului în reactoare nucleare

Oxidarea grafitului, care se utilizează ca moderator în reactoare nucleare cu răcire cu gaze, poate fi inhibată cu ajutorul clorului gazos. La un adaos de 0,1 mol clor la 1 mol oxigen, viteza de oxidare a grafitului se reduce la o cincime. Concomitent temperatura de aprindere a grafitului creşte.

08–1–040

Un nou material de construcţie pentru industria nucleară

Cu ajutorul unui procedeu nou de sinterizare s-a obţinut un material de construcţie denumit Binal, absorbitor de neutroni, utilizat în industria nucleară.

Acest material se obţine prin sinterizarea prafului de aluminiu cu carbura de bor foarte fin măcinată şi se găseşte în comerţ în mai multe calităţi, şi anume cu 5 şi cu 12% bor, sau, pentru scopuri speciale, cu izotopul ^{10}B, în loc de bor natural, în cazurile în care se cere o secţiune deosebit de mare de captare a neutronilor.

Binalul este tot atît de ductil ca şi aluminiul pur, avînd în vedere că borul este prezent în stare foarte fin dispersată.

S-au preparat, pentru scopuri de cercetare, în mod similar şi dispersii de oxizi de metale rare (disprosiu, gadoliniu, samariu, europiu sau holmiu), sau de compuşi intermetalici, carburi sau boruri. S-au obţinut materiale cu un conţinut de pînă la 30% oxizi în aluminiu.

Prin dozarea exactă a ingredienţilor se pot obţine materiale cu o compoziţie extrem de exact menţinută pînă la o limită de $\pm$ 0,01%, ceea ce este imposibil, dacă se lucrează după procedeele metalurgice obişnuite.

08–1–041

Importanţa fosforului

Importanţa fosforului, respectiv a compuşilor de fosfor, este în continuă creştere în industria chimică. Rezervele mondiale de minereuri de fosfor sînt evaluate la 17–47 miliarde t de fosfor pur.

Fosforul se întrebuinţează în agricultură şi în cele mai diverse industrii. Repartiţia consumului de fosfor se apreciază după cum urmează:

Produse de spălare, detergenţi, industria cosmetică	50%
Agricultură	20%
Metalurgie	8,5%
Industria alimentară	8%
Tratamentul apelor	5%
Antidăunători	3,5%
Industria petrolieră	2%
Industria materialelor plastice (plastifianţi)	1,5%
Pirotehnică	1,5%

08–1–042

Utilizarea şi obţinerea oxidului de beriliu

Oxidul de beriliu, BeO, are proprietăţi termice, mecanice, electrice şi nucleare rar întîlnite pentru un material de construcţie. El este relativ uşor, termorezistent, un excelent izolator electric, dur, transparent pentru razele ultrascurte, nu se degradează dacă este supus radiaţiilor nucleare, are o conductibilitate termică foarte bună şi rezistă la şocuri termice.

Materialele ceramice din oxid de beriliu pot fi prelucrate la fel ca şi cele din alumină, dar ele sînt mult mai refractare decît acestea, avînd p.t. = 2 540°C faţă de aproximativ 2 000°C, cît are Al_2O_3.

În industria nucleară, oxidul de beriliu este cel mai bun moderator utilizabil la temperaturi înalte, cu o mare eficacitate la reflectarea neutronilor. În combinaţie cu oxidul de uraniu, el poate fi folosit ca liant la obţinerea elementelor de combustibil nuclear.

Oxidul de beriliu este unul dintre materialele de construcţie cele mai adecvate pentru industria electronică.

Creuzetele de oxid de beriliu sînt foarte rezistente şi inerte la substanţe chimice; ele se întrebuinţează mai ales la fabricarea aliajelor de puritate avansată, cu puncte de topire înalte.

Din cauza rezistenţei termice înalte, oxidul de beriliu se întrebuinţează la fabricarea rachetelor şi a avioanelor supersonice.

Toate aceste întrebuinţări sînt însă oarecum limitate atît din cauza preţului ridicat al oxidului de beriliu cît şi din cauza toxicităţii sale. Avînd în vedere toxicitatea beriliului şi a compuşilor săi, măsurile de protecţia muncii care se aplică în procesul de fabricaţie sînt extrem de severe.

Procesul tehnologic pentru obţinerea oxidului de beriliu este destul de dificil şi comportă un număr mare de etape şi de recirculări. Minereul fin măcinat se supune flotării, concentrării, filtrării, tabletării şi sinterizării. Urmează mai multe tratamente uscate şi umede pentru dizolvarea şi transformarea minereului în hidroxid şi apoi în azotat de beriliu. Azotatul purificat prin filtrare, cristalizare şi recristalizare se transformă din nou în hidroxid de beriliu foarte pur, care, după uscare, se prelucrează mai departe, prin presare şi prin ardere, în piese.

08–1–043

Prelucrarea uscată a deşeurilor nucleare

Din deşeurile nucleare, rezultate prin prelucrarea combustibilului epuizat, poate fi recuperat pe cale uscată, prin volatilizare, uraniul sub formă de hexafluorură. Elementele de combustibil epuizate, îmbogăţite în zirconiu, se prelucrează după următorul procedeu:

Metalul se dizolvă în acid fluorhidric anhidru, într-o topitură de fluorură de sodiu–tetrafluorură de zirconiu, la 650°C:

$$4HF + Zr \rightarrow ZrF_4 + 2H_2$$

$$4HF + U \xrightarrow[650°C]{NaF-ZrF_4} UF_4 + 2H_2.$$

Tetrafluorura de uraniu reacţionează mai departe cu fluorul prezent în exces şi se transformă în hexafluorură de uraniu volatil:

$$UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6.$$

UF_6 volatilizat este absorbit la 100°C în fluorură de sodiu pentru purificare. Hexafluorura de uraniu absorbită se separă de NaF, la 100–400°C, prin introducere de fluor. UF_6 purificat se separă la rece şi se izolează.

Acest procedeu este aplicat într-o instalaţie semiindustrială. Vasul de dizolvare este construit din tablă de nichel cu un conţinut foarte redus în carbon (0,02% C) şi se încălzeşte electric, prin rezistenţă.

Prin volatilizarea hexafluorurii de uraniu, aceasta se poate separa bine de produsele de fisiune nevolatile, ca, de exemplu, compuşii de cesiu, de stronţiu, de metale nobile etc. Absorbţia UF_6 în fluorură de sodiu este necesară pentru eliminarea fluorurilor volatile ale niobiului şi ale ruteniului.

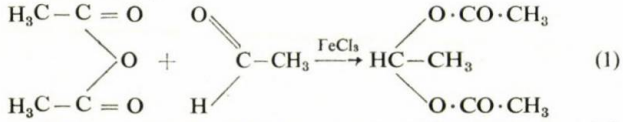
Separarea hexafluorurii de uraniu are loc la –40°C şi apoi la –60°C, sub formă de zăpadă. Recipientul este răcit cu freon-11 şi este prevăzut cu o cămaşă cu vid, pentru o izolare termică mai eficace. UF_6 solid se încălzeşte apoi la 64°C, cînd se topeşte şi se evacuează din recipient în stare lichidă.

08–1–044

Chimie organică

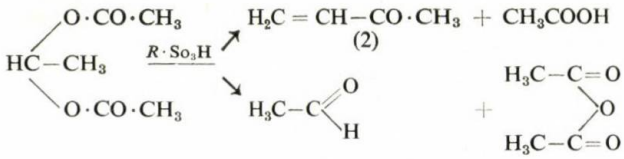
O nouă metodă de obținere a acetatului de vinil

După o metodă nouă, la fabricarea acetatului de vinil se întrebuințează drept materie primă acetaldehidă, în loc de acetilenă. Prin reacția anhidridei acetice cu acetaldehidă se formează, în prezența catalizatorului de clorură ferică, acetatul de etilidenă (1):



(1)

Acesta poate fi scindat, în prezența sulfoacizilor organici, la 135°C, cu un randament de ~ 50%, în acid acetic și acetat de vinil (2), formîndu-se concomitent într-o reacție secundară acetaldehidă și anhidridă acetică, care se recirculă:



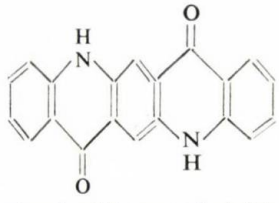
(2)

Avînd în vedere că atît acidul acetic cît și acetaldehida se pot obține ușor din etilenă, prin oxidare cu aer, se poate prevedea că acetatul de vinil obținut din etilenă, prin intermediul acetaldehidei, va fi mai ieftin decît cel obținut din acetilenă.

08–2–033

Pigmenți organici de tip nou

Pigmenții organici de tip nou, denumiți Cinquasia, sînt derivații chinacridonei, avînd următoarea formulă structurală:



Acești pigmenți, coloranți în roșu și violet, sînt asemănători pigmenților ftalocianinici referitor la rezistența la lumină, acizi, alcalii și temperaturi ridicate, chiar și în amestec cu alți pigmenți. Coloritul viu și puterea de acoperire sînt, de asemenea, foarte bune.

Pigmenții Cinquasia pot fi folosiți la colorarea materialelor plastice (policlorura de vinil, polietilenă), a lacurilor nitro și de ulei, cu sau fără adaos de rășini, și la imprimarea materialelor textile.

Se produc actualmente nouă nuanțe diferite.

08–2–034

O sinteză nouă a hidrocarburilor acetilenice

Acetilenele disubstituite pot fi obținute cu randamente bune (55–91%) prin piroliza fosforanelor bisubstituite, la 280°C și la o presiune de 10 mm col. Hg. Fosforanul dă la piroliză, cu un randament aproape cantitativ, difenilacetilenă și oxid de trifenil-fosfină.

08–2–035

Obținerea glicerinei din celuloză

Celuloza, obținută prin dezincrustarea lemnului cu un sulfit alcalin, se zaharifică cu acid sulfuric 0,5%. Soluția de zahăr care se formează se supune fermentării cu drojdie, cu un adaos de sulfit de magneziu, la un *p*H între 4,5 și 6,5.

După consumarea hexozelor, soluția se filtrează de drojdie și de suspensia de sulfit de magneziu și se purifică mai departe prin adăugarea de hidroxid de calciu și prin filtrare. Pentozele prezente în soluția purificată se fermentează cu un adaos de drojdie, prin suflare intensă de aer, iar drojdia produsă se recirculă. Plămada rezultată, care conține glicerină, alcool etilic și acetaldehidă se împarte în două părți. O parte se recirculă la fermentare pentru mărirea cantității de glicerină în plămadă, iar restul trece la coloana de distilare pentru obținerea glicerinei pure.

Pentru mărirea rentabilității procedeului, leșia sulfitică reziduală, folosită la dezincrustarea lemnului, este supusă recuperării complete atît a alcaliilor cît și a magneziului întrebuințat la fermentarea glicerinei, obținîndu-se concomitent, ca produs secundar, acetat de sodiu.

08–2–036

Agrochimie

Un nou aditiv pentru îngrășămintele azotoase

Conform unor cercetări recente, un adaos de 2-clor-6-triclormetil-piridină:

micșorează pierderile de amoniac ale îngrășămintelor pe bază de amoniac și uree prin oxidare.

Se știe că amoniacul se oxidează în majoritatea solurilor – sub acțiunea microorganismelor – în azotit și apoi în azotat, care se transformă în azot și oxizi de azot, neasimilabili. Se crede că noul produs distruge bacteriile *Nitrosomonas*, care oxidează azotitul în azotat.

Compusul 2-clor-6-triclormetil-piridină a fost aplicat în practică sub denumirea de N-Serve.

08–6–014

Posibilitățile de utilizare a oxamidei ca îngrășămînt azotos

Un îngrășămînt azotos ideal trebuie să aibă o solubilitate mică în apă și să pună în libertate continuu azot sub formă asimilabilă. După o propunere recentă, aceste condiții pot fi îndeplinite de oxamidă, $H_2N-CO-CO-NH_2$. Aceasta este greu solubilă în apă și se transformă încet, prin hidroliză, întîi în acid oxamic și amoniac și apoi, mai departe, în acid oxalic și încă un mol de amoniac:

$$H_2N-CO-CO-NH_2 \rightarrow H_2N-CO-COOH+NH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow HOCO-COOH + NH_3.$$

Hidroliza oxamidei, respectiv viteza de eliberare a amoniacului, depinde foarte mult de granulația acesteia. Compusul fin divizat se hidrolizează repede, însă viteza de hidrolizare descrește rapid prin mărirea granulației. De aceea se propune folosirea unui amestec din oxamidă fin divizată și sub formă de granule mari, prin care se obține imediat în sol o concentrație utilă de amoniac, care apoi este completată continuu prin hidroliza mai lentă a granulelor mai mari. Oxamida a fost încercată cu rezultate bune la unele culturi de orez.

08–6–015

Compuși organo-stanici cu acțiune biologică

Oxidul bis-tri-*n*-butil-staniu $(C_4H_9)_3-Sn-O-Sn-(C_4H_9)_3$ este activ contra algelor și ciupercilor care trăiesc în instalațiile de recirculare a apelor de răcire (turnuri de răcire, conducte etc.). El poate fi folosit, de asemenea, pentru impregnarea lemnelor de construcție și pentru vopsele antifungicide.

Acetatul de trifenil-staniu poate fi folosit ca fungicid în agricultură, nefiind fitotoxic. Maleatul de dibutil-staniu și dilauratul de dibutil-staniu se întrebuințează contra viermilor intestinali ai păsărilor.

08–6–016

Împrăștierea substanțelor fitofarmaceutice

O problemă deosebit de importantă în aplicarea substanțelor fitofarmaceutice este împrăștierea lor sub acțiunea curenților de aer. În cazul tratamentelor cu ierbicide, acest fenomen poate provoca pagube ale culturilor învecinate, dacă acestea sînt sensibile la acțiunea ierbicidului respectiv (de exemplu, culturile de roșii sau viță de vie sînt foarte sensibile față de ierbicidul 2,4-D).

În legătură cu aceasta, s-a stabilit că o particulă de 100 μ, care cade pe o distanță de 3 m într-un curent de aer având o viteză de circa 5 km/h, este transportată la 15 m distanță; în aceleași condiții o particulă de 10 μ ajunge la 1,6 km, iar la mărimea de un μ particula poate ajunge la 134 km.

Dacă înălțimea de cădere sau viteza curentului de aer se dublează, particulele vor fi împrăștiate la distanțe de două ori mai mari.

08-6-017

Detoxifierea insecticidului Sevin

În ultimii ani, utilizarea *N*-metilcarbamatului de 1-naftil, un nou insecticid denumit Sevin, s-a extins considerabil, printre altele, datorită toxicității sale scăzute pentru mamifere. S-a constatat că produsul este hidrolizat de mamifere la 1-naftil, formînd gluconatul de 1-naftil, ușor solubil, care se elimină prin urină.

Cercetările au arătat că în laptele vacilor cărora li s-au adăugat în hrană 450 p.p.m. Sevin nu se găsește nici produsul inițial, nici produșii săi de degradare. De aceea Sevinul este indicat în tratamentul culturilor furajere în cazul în care utilizarea insecticidelor organice clorurate este contraindicată, din cauza impurificării laptelui.

Sevinul are și o serie de proprietăți nefavorabile, ca: lipsa unei acțiuni acaridice, toxicitate ridicată față de albine și solubilitate moderată în solvenți organici uzuali. Această ultimă proprietate determină condiționarea dificilă sub formă de concentrat emulsionabil.

08-6-018

Insecticid de tip nou

Soluțiile de cauciuc polibutenic au fost încercate ca insecticide cu rezultate bune. Polibutena are un efect exclusiv mecanic, învelind insectele sau viermii într-o peliculă lipicioasă, din care ei nu pot scăpa, deoarece pelicula rămîne lipicioasă timp de 11 zile. Datorită efectului mecanic, insectele nu pot dezvolta nici o rezistență chimică contra acestui insecticid. Polibutena este netoxică și nu este vătămătoare nici la aplicare; ea nu lasă nici un reziduu toxic pe plantele tratate.

08-6-019

Compuși sinergetici pentru malation

Insectele rezistente la malation pot fi combătute printr-un adaos de trifenil-fosfat, tributil-fosfor-tritioat și tributil-fosfor-tritioit. Amestecurile malationului cu acești compuși sinergetici au dat rezultate excelente în special la combaterea muștelor și țînțarilor rezistenți.

08-6-020

Analitică

Determinarea oxigenului în zinc, cadmiu și magneziu

Oxigenul poate fi determinat în cantități de micrograme în zinc, cadmiu și magneziu prin reducere cu carbon, într-un curent de gaz inert, într-un cuptor electric. Oxigenul se măsoară manometric, sub formă de bioxid de carbon.

Se pot determina într-o probă de 1 g aproximativ 10 p.p.m. oxigen în zinc, 20 p.p.m. în cadmiu și 50 p.p.m. în magneziu.

Rezultate optime se obțin la măsurarea manometrică în prezența unei cantități de 200-300 μg oxigen. Analiza durează 1-1,5 ore.

08-3-028

Determinarea grupelor funcționale acide în schimbătorii de cationi

Grupele slab și puternic acide pot fi determinate concomitent în schimbătorii de cationi în modul următor: schimbătorul se transformă complet în forma acidă cu ajutorul unui exces de acid clorhidric și grupele puternic acide se determină prin titrarea acidității eliberate dintr-o soluție de clorură de sodiu 5%, folosindu-se ca indicator roșu de metil. Pentru determinarea grupelor slab acide se titrează aciditatea pusă în libertate dintr-o soluție de fosfat disodic 1%, față de fenolftaleină.

Metoda dă rezultate reproductibile.

08-3-029

Determinarea metalelor cu ajutorul coloranților organici prin extracție cu dizolvanți

Folosirea coloranților organici la analiza cationilor metalici prin extracție cu dizolvanți din soluțiile apoase prezintă avantajul că soluțiile organice pot fi supuse direct determinării fotometrice, prin măsurarea extincției.

Violetul de metil poate fi folosit la determinarea cantitativă a taliului, sub formă de complex verde-albastru, extractibil cu benzen dintr-o soluție apoasă, acidulată cu acid clorhidric, în prezența azotatului de sodiu.

La determinarea reniului, complexul violetului de metil cu acidul per-renic poate fi extras cantitativ din soluțiile apoase, avînd un *p*H între 3,5 și 5,0 cu ajutorul hidrocarburilor aromatice. Această reacție este foarte selectivă și sensibilă și nu este deranjată nici de prezența unui exces foarte mare de molibden.

Ionii de $AuCl_4^-$ formează un compus complex cu violetul de metil, care poate servi la determinarea cantitativă a aurului, prin extracția soluției apoase acidulate cu acid clorhidric la un *p*H~1,0, cu tricloretilenă.

Ionii de galiu pot fi extrași cu benzen în prezența verdelui-brilant, din soluțiile apoase cu un conținut de 50% HCl. Această metodă poate fi folosită la determinarea cantitativă a galiului în bauxite, minereuri de zinc etc., la concentrații de~0,001%.

Albastrul de metil poate fi folosit la extracția ceriului tetravalent în soluții slab alcaline, cu benzen, cloroform sau tetraclorură de carbon. Această metodă poate fi folosită la determinarea cantitativă a ceriului în amestecuri de metale rare.

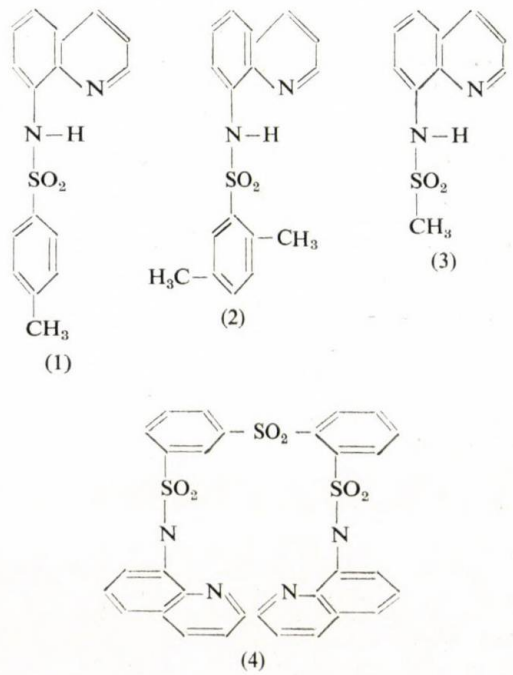
Borul poate fi determinat sub formă de ion fluo-boric, cu albastru de metilen, prin extracție cu dicloretan, în analiza de oțel.

08-3-030

8-sulfamido-chinolinele, o nouă clasă de reactivi organici pentru metale

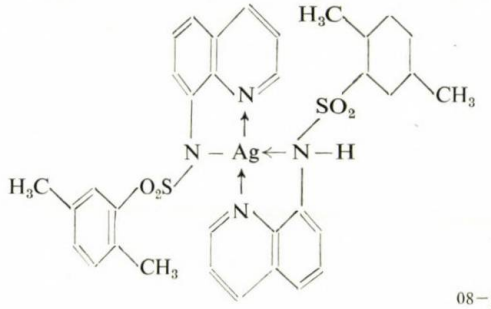
S-au sintetizat patru derivați ai 8-amino-chinolinei (1), (2), (3) și (4), care formează compuși chelați intens colorați și insolubili cu ionii de Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+} și Zn^{2+}.

Acești compuși chelatează metalele exclusiv cu ajutorul atomilor de azot și sînt mai selectivi decît 8-oxi sau 8-mercapto-chinolina:



Structura chelatată a compușilor metalici a fost dovedită prin spectroscopie în infraroșii.

Compusul de argint al reactivului (2), (8–(2,5-dimetil-benzensulfonamido-chinolina) are următoarea formulă:

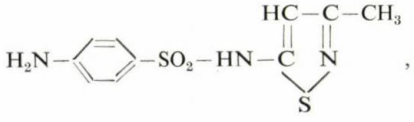


08–3–031

Biochimie

Sulfonamidă cu efect prelungit

A fost sintetizată o sulfonamidă nouă cu efect prelungit, avînd o toxicitate redusă. Compusul, denumit Bidizol, este 5-*p*-aminobenzen-sulfamido-3-metil-izo-tiazol;



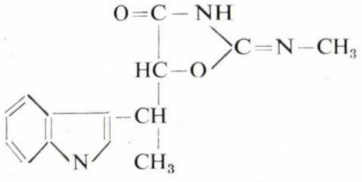
un derivat al inelului heterociclic izo-tiazol, descoperit recent.

Avînd în vedere efectul prelungit, se administrează cîte o tabletă de 0,5 g la 12 ore, după o doză inițială de 1–2 g.

08–5–027

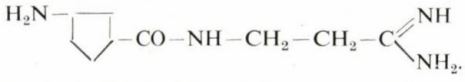
Noi compuși antibiotici din streptomicete

A fost obținut din microorganismul *Streptomyces albus* un nou compus antibiotic, avînd următoarea formulă chimică:



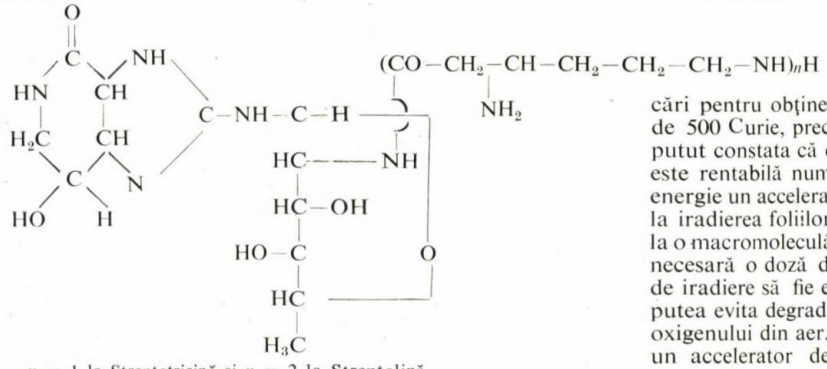
Compusul a fost denumit Indolmicina. Structura chimică a fost dovedită prin degradare hidrolitică și oxidativă și prin metode fizice.

Din *Streptomyces flavochromogenes* a fost obținut noul compus antibiotic denumit Amidinomicina:



Acesta împiedică creșterea microorganismelor sporogene (*B. subtilis*, *B. megatherium*, *B. anthracis*) în concentrația de 5–200 γ/ml.

Au fost elucidate, de asemenea, formulele structurale ale compușilor antibiotici Streptolina și Streptotricina. Acestea sînt:



n = 1 la Streptotricină și *n* = 2 la Streptolină.

08–5–028

Macromolecule

Polimerizarea butadienei cu alchil-aluminiu și cu clorură cobaltoasă

Catalizatorul mixt, obținut din clorură de dietil-aluminiu și clorură cobaltoasă, se utilizează la polimerizarea steroregulată a butadienei, la 5°C, în prezența apei, care are rolul de activator. Produsul obținut conține 98% polimer cu structura cis-1,4. Clorura cobaltoasă se întrebuințează sub formă de complex piridinic. Ca mediu de reacție, dizolvantul cel mai adecvat este benzenul. Conținutul în polimer cis-1,4 descrește prin ridicarea temperaturii. Greutatea moleculară a polimerului poate fi reglată prin adaosuri de hexan la benzen. Viteza de polimerizare crește liniar cu timpul și este o ecuație de ordinul întîi față de monomerul prezent în sistem și față de o anumită concentrație a catalizatorului.

08–4–029

Polimer ftalocianino-siloxanic termostabil

A fost obținut un polimer ftalocianino-siloxanic termostabil, care rezistă la încălziri pînă la 520°C în vid. Polimerul este aproape liniar, conținînd punți de atomi de siliciu situat central; în jurul acestuia sînt așezați planar patru atomi de azot și cîte alte două grupe funcționale situate lateral, față de macrociclul ftalocianinic. Astfel, siliciul se găsește în centrul unui octaedru, în poziție trans.

08–4–030

Reticularea poliolefinelor cu negru de fum

Poliolefinele obținute atît la presiune înaltă cît și la presiune joasă, tratate într-un pat fluidizat, într-un curent de aer cu un conținut de ozon, pot fi reticulate cu ajutorul negrului de fum. Prin acțiunea ozonului se formează centre active în catena poliolefinică, care reacționează în timpul extruderii. Pînă în prezent s-au întrebuințat pentru activarea poliolefinelor peroxizi sau radiații.

Prin reticulare, rezistența la tracțiune a poliolefinelor crește cu 65% și punctul de înmuiere se mărește cu 20–30°C.

08–4–031

Obținerea și întrebuințarea polietilenei reticulate

Prin iradierea polietilenei cu doze mari de raze de energie înaltă se formează polietilena reticulată, care este rezistentă la temperaturi de peste 200°C.

Prin acțiunea razelor, din catenele de polietilenă se scindează atomi de hidrogen, rămînînd în locul lor radicali liberi. Acești radicali liberi din catenele vecine reacționează, formînd legături transversale între catene și cauzînd reticularea polietilenei. Produsul reticulat nu se topește la încălzire și devine elastic, similar cauciucului.

Este foarte important faptul că polietilena reticulată, alungită în stare încălzită, își menține forma alungită dacă este răcită în această stare. La o încălzire repetată însă, ea își reia din nou, brusc, prin contracție, forma avută anterior alungirii.

Polietilena reticulată este insolubilă în dizolvanți organici și își păstrează proprietățile electroizolante excelente.

Polietilena reticulată contractibilă, sub formă de folii, se întrebuințează în industria electrică ca izolator pentru cabluri și conducte și în industria alimentară ca ambalaj, în cantități foarte mari, deoarece — încălzită la 100–105°C și aplicată pe obiectul de ambalat — formează prin contracție o peliculă etanșă și aderentă, transparentă ca sticla.

Polietilena reticulată este foarte adecvată la fabricarea produselor celulare (spumă de polietilenă) după o metodă deosebită.

Institutul de cercetare pentru materiale plastice din R.P. Ungară a efectuat încercări pentru obținerea polietilenei reticulate cu un tun de cobalt de 500 Curie, precum și cu un generator van de Graaff. S-a putut constata că obținerea industrială a polietilenei reticulate este rentabilă numai atunci cînd se întrebuințează ca sursă de energie un accelerator electronic industrial, de tip van de Graaff, la iradierea foliilor. Pentru a putea obține o legătură transversală la o macromoleculă, avînd o greutate moleculară de 40 000, este necesară o doză de 10 Mr. Este important faptul ca operația de iradiere să fie efectuată cît mai repede posibil, pentru a se putea evita degradarea polietilenei supuse iradierii în prezența oxigenului din aer. Doza necesară de 10 Mr poate fi atinsă cu un accelerator de 2 MeV și 1 mA în cîteva secunde, la o putere de penetrație de 1 cm.

08–4–032

Poliarilaţii — un nou ltip de flbre sintetice

V. N. Korsak şi S. V. Vinogradova, de la Institutul de cercetări pentru compuşi element-organici din Moscova, au pus la punct un procedeu pentru obţinerea fibrelor de tip poliarilaţi, prin policondensarea fenolilor bivalenţi cu acizii aromatici bibazici. Policondensarea are loc fie prin încălzirea fenolilor, într-un dizolvant organic cu punct de fierbere înalt, cu clorura acidului bibazic, fie prin reacţia fenolaţilor metalelor alcaline cu clorurile acizilor bibazici, la temperatura ambiantă, într-un vas deschis.

Fenolii bivalenţi cu grupe hidroxilice în poziţia para dau la condensare produse cu puncte de înmuiere mai înalte decît compuşii cu grupe hidroxilice în poziţia meta. Poliarilaţii obişnuiţi din acid tereftalic şi hidrochinonă au p.t. = 350°C, iar cei obţinuţi din acid tereftalic şi *p,p*-dioxi-difenilpropan (Poliarilat TD) au p.t. = 320°C.

Poliarilaţii obţinuţi pe bază de fenolftaleină, de exemplu prin policondensarea fenolftaleinei cu acidul tereftalic, denumiţi Poliarilat TF_F, au o solubilitate excelentă într-o serie de dizolvanţi organici şi au un p.t. = 275°C.

Poliarilaţii formează fibre şi folii cu proprietăţi dielectrice bune, care rezistă la acizi, uleiuri, produse petroliere etc., precum şi la temperaturi destul de ridicate.

Proprietăţile fizice şi chimice ale poliarilaţilor pot fi modificate prin introducerea unor grupe noi de OH sau COOH în moleculă.

08—4—033

Eliminarea ruginii din cazanele de abur

Pentru eliminarea ruginii, cazanul se tratează timp de mai multe ore, la 93°C, cu o soluţie apoasă dintr-un amestec de acid citric şi citrat de amoniu, avînd un *p*H=3—5. După aceea, se spală, se alcalinizează cu amoniac soluţie, se adaugă o soluţie fierbinte de azotit de sodiu şi se spală din nou.

Rezultă o suprafaţă gri-argintie, care este rezistentă la rugină.

08—7—013

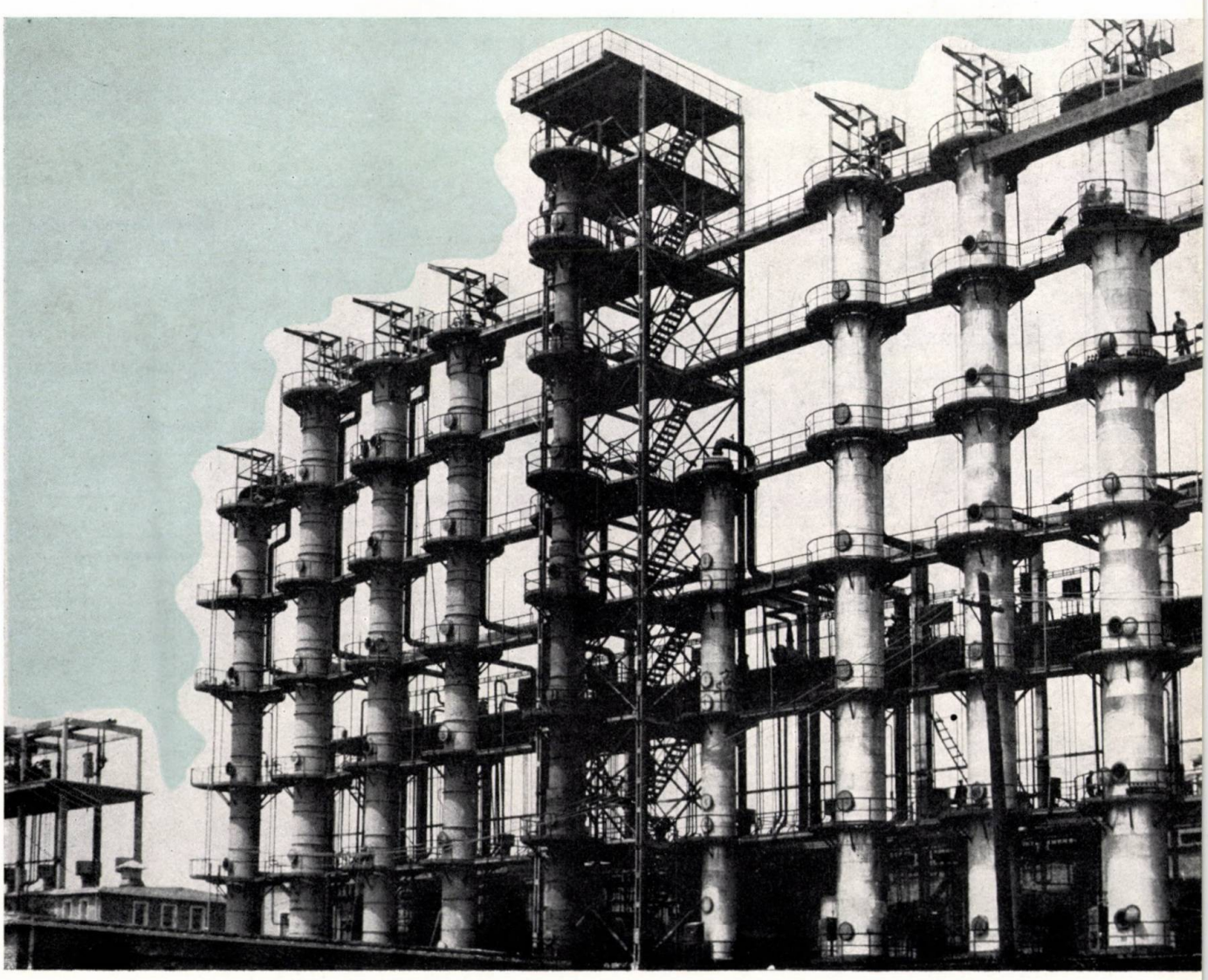
O nouă particulă elementară

Recent a fost descoperită o nouă particulă elementară, denumită anti-xi-minus sau anticascadă-hiperon. Această particulă de antimaterie are o durată de existenţă de numai 10^{-10} s, şi a fost fotografiată într-o cameră cu bule, umplută cu hidrogen lichid, cu ocazia ciocnirii unui antiproton, cu un moment de 3,3 miliarde eV, cu un proton.

S-a produs o pereche constînd dintr-o cascadă-hiperon şi o anticascadă-hiperon.

08—7—014

Combinatul chimic Borzeşti.



informații economice

Procedeul Wacker de oxidare a etilenei la acetaldehidă

Pînă de curînd, acetaldehida s-a obținut industrial, aproape exclusiv prin hidratarea directă a acetilenei. Utilizările acetaldehidei s-au extins tot mai mult și, în urma cercetărilor întreprinse, s-a realizat încă o cale industrială de fabricare a ei, pornindu-se de la etilenă. În țările cu potențial petrolier ridicat, etilena este mult mai ieftină decît acetilena, și în unele țări prețul ei reprezintă chiar mai puțin de jumătate din prețul acetilenei. De asemenea, manipularea etilenei este mai puțin periculoasă decît a acetilenei.

În ultimii doi ani au apărut în străinătate instalații industriale pentru fabricarea acetaldehidei din etilenă după două variante. Varianta într-o singură fază — în care etilena se oxidează cu oxigen — și varianta a doua — în care oxidarea etilenei se face cu aer, în două trepte. Pentru ambele variante, procesul de oxidare se realizează în prezența unei soluții apoase de clorură cuprică și clorură de paladiu.

Varianta cu oxidare într-o singură fază (cu oxigen curat) are loc la o temperatură cu puțin superioară celei de 100°C și la o presiune de reactor ceva mai mare decît cea atmosferică. Acetaldehida rezultată trece într-un turn de separare în care este reținută în apă.

Oxidarea cu aer are loc la presiuni și temperaturi mai mari decît la procedeul cu o singură treaptă. Procedeul în două trepte are avantajul că poate folosi ca materie primă nu numai etilena pură, ci și un amestec de azot cu un conținut bogat în etilenă.

Ambele procedee au în final un randament de aproximativ 95%. Investițiile pentru o instalație cu o capacitate de 66 000 t/an reprezintă aproximativ: 2,6 milioane ruble noi pentru varianta cu o singură treaptă și 3,3 milioane ruble noi pentru varianta în două trepte, în acest ultim caz nemaifiind necesare investițiile pentru instalația auxiliară de oxigen, care n-a fost cuprinsă în prețul de mai sus.

Tabela 1

Materii prime	U/M	Cu o singură treaptă	Cu două trepte
Etilenă	m³	3 976 (la 6,1 at)	3 976 (la 12,3 at)
Oxigen	m³	2 156	—
Apă de răcire	m³	2 300	1 527
Abur (la 13,3 at)	t	10,8	2,5
Abur (la 3,5 at)	t	2,5	7,5
Energie electrică	kWh	1 600	2 800

Schemele de fabricație ale procedeului Wacker pentru ambele variante sînt redate în figura 1.

Consumul de materii prime pe oră pentru cele două procedee este dat în tabela 1.

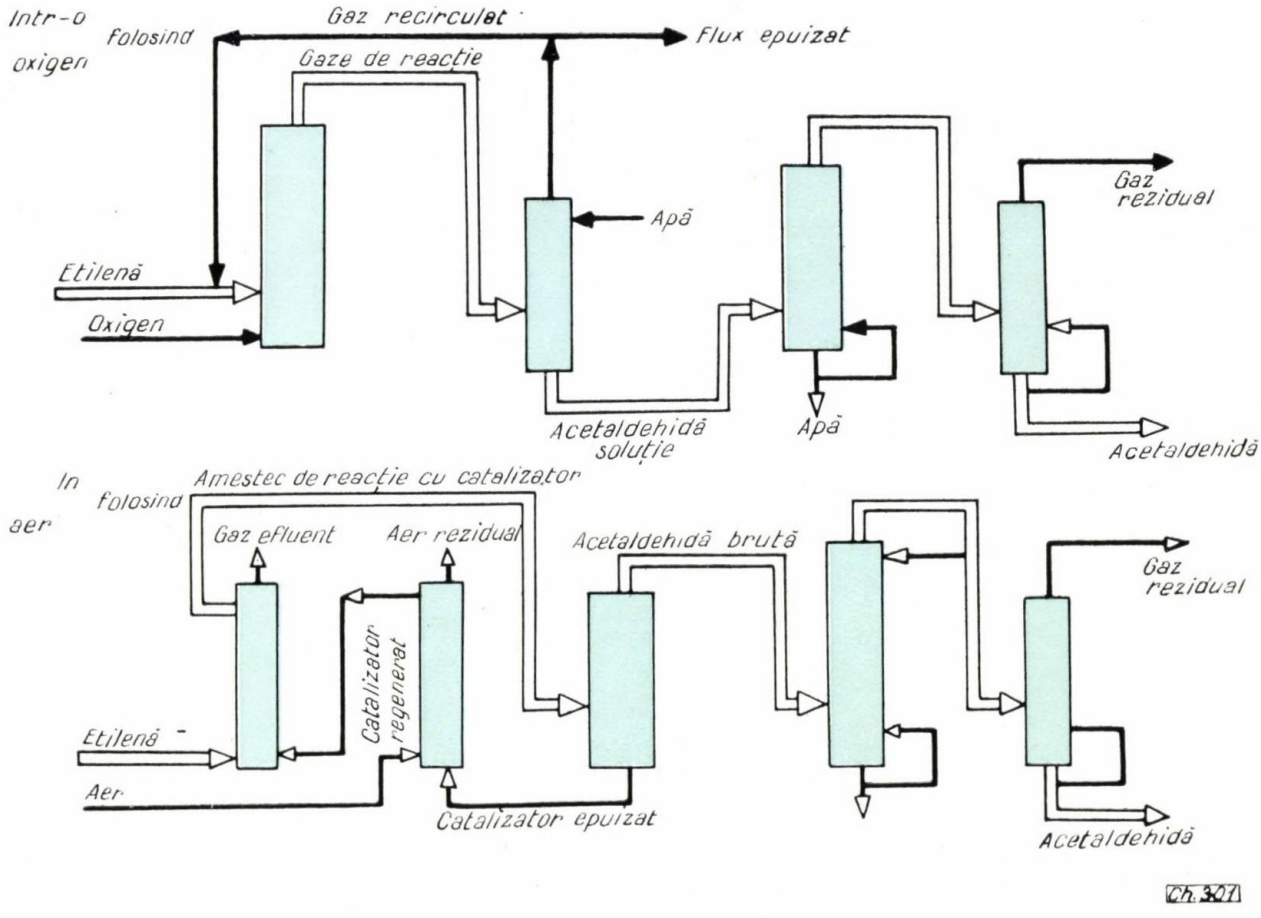


Fig. 1. Schema procedeului Wacker de oxidare a etilenei la acetaldehidă

NOUTĂȚI tehnico-științifice

Difenilmercurul, considerat multă vreme ca o simplă curiozitate de laborator, a început să fie produs la nivel semiindustrial, datorită utilizării sale ca antiparazitar în tratamentul lemnului și al țesăturilor, precum și drept catalizator de polimerizare și agent de arilare. Difenilmercurul se prezintă sub forma unei pulberi microcristaline de culoare albă cu un punct de topire de 125—126°C, avînd un conținut în mercur de 56,5%. Cu ajutorul difenilmercurului, arilarea compușilor organici ai unor metale, ca staniul, cadmiul, borul și arsenul, poate fi realizată mai ușor decît cu ajutorul reactivului Grignard. Difenilmercurul poate fi folosit, de asemenea, la introducerea mercurului în anumiți polimeri.

★

La o trecere în revistă a realizărilor recente în domeniul clorurărilor organice sînt de semnalat următoarele:

— S-a pus la punct un nou procedeu în fază de vapori pentru clorurarea metanului cu ajutorul tetraclorurii de carbon cu formare de cloroform, 1,1-dicloretilenă și clorură de metil. Condițiile optime de lucru sînt între 575 și 650°C, timpul de contact de 1—5 s, în gazele de reacție obținîndu-se următoarele procente molare: 7,75% cloroform, 8,05% 1,1-dicloretilenă, 1,81% clorură de metilen, 8,54% clorură de metil, 1,39% tricloretilenă.

— Prin clorurarea butanului prin trecerea celor două gaze printr-un arzător — proporția molară Cl_2: C_4H_{10} 17,2:1 — se obțin 6% tetraclorură de carbon, 16% percloretilenă, 8% hexacloretan, 69% perclorbutadienă și 1% hexaclorbenzen. În condiții similare, prin clorurarea pentanului se obțin 44,5% hexaclorciclopentadienă și 35,3 % hexaclorbenzen.

— Triclormetan-sulfonilclorura s-a dovedit a fi un agent de clorurare foarte selectiv în clorurările de tip radicali liberi inițiate fotochimic sau cu ajutorul peroxidului de benzoil. Astfel prin clorurarea *n*-alcanilor cu ajutorul acestui agent se formează numai halogenuri secundare.

— Acidul diclorpiruvic poate fi obținut prin fotoclorurarea aldehidei piruvice cu un randament de 81%.

— Clorurarea metilnaftalinei la clormetilnaftalină decurge la 300—320°C cu un randament de 88%. În acest proces, prezența unei soluții apoase concentrate de acid clorhidric duce la scurtarea timpului de reacție și împiedică formarea de produse secundare.

— Toluenul a fost clorometilat cu un randament de 98% în 2—3 ore, formîndu-se 57% para-derivat și 43% orto-derivat.

— Pentru fabricarea pentaclorfenolului prin clorurare directă a fost elaborat un nou procedeu, care se desfășoară în două trepte, în prima treaptă realizîndu-se un produs clorurat cu un punct de topire de circa 130°C.

— Prin clorurarea copolimerilor etilen-propilenă se obțin elastomeri clorurați, care prin încălzire cedează acid clorhidric devenind vulcanizabili. Clorurarea este fotochimică și are loc în mediu de tetraclorură de carbon. Absorbția de clor crește o dată cu temperatura. Cele mai bune rezultate la vulcanizare se obțin cînd conținutul în clor variază între 5 și 20%.

★

Pentru prepararea propriofenonei — intermediar important în sinteza unor medicamente ca efedrina — s-a pus la punct un nou procedeu, pornind de la acid benzoic și acid propionic în prezență de catalizatori, în pat fluidizat, într-un curent de vapori de apă. Drept catalizator s-a folosit alumină cu oxid de toriu. Folosind un raport molar acid benzoic: acid propionic de 1:1,5 pînă la 1:2 și un raport molar de 6:1 pînă la 8:1 vapori de apă la acid benzoic, s-a obținut un grad de transformare al acidului benzoic de 90—95% și un randament în propriofenonă de 85—90%.

Vaporii de apă folosiți în acest procedeu au ca efect o îmbunătățire a fluidizării catalizatorului, o prelungire a activității sale și o condensare mai ușoară a produșilor de reacție.

★

Un nou procedeu pentru purificarea bioxidului de carbon rezultat ca subprodus în industria fermentativă constă în amestecarea gazului brut cu alcool etilic sub presiune, la temperatura de —20°C. Prin distilarea amestecului obținut, într-o primă coloană se separă, pe la baza ei, impuritățile cu punct de fierbere ridicat, pe la partea superioară eliminîndu-se bioxidul de carbon parțial purificat, care este introdus într-o a doua coloană la presiune ridicată. La baza acestei coloane se separă bioxidul de carbon purificat, impuritățile cu punct de fierbere mai coborît eliminîndu-se pe la partea superioară.

★

Un nou tip de carbură de siliciu, mai compactă și impermeabilă, realizat în ultimul timp, poate fi folosit cu succes nu numai ca material abraziv, ci și ca material anticorosiv. Această carbură de siliciu este preparată după metodele obișnuite în tehnologia produselor ceramice, sub forma unor piese necesare căptușirii cuptoarelor, sau sub formă de conducte. După formare, aceste piese au fost supuse unui tratament termic la temperaturi ridicate, care modifică structura masei și o transformă într-un produs foarte compact și impermeabil. Suprafața pieselor capătă în timpul tratamentului termic o anumită rugozitate prin creșterea cristalelor, care se remediază prin polisare.

Piesele de carbură de siliciu astfel obținute rezistă în contact cu sărurile topite, cu metalele topite sau cu gazele la temperaturi pînă la 1 000°C. La soluții diluate sau concentrate de acid clorhidric, sulfuric, azotic sau fosforic, carbura de siliciu rezistă pînă la 225°C. La acțiunea clorului uscat, ea rezistă pînă la 500°C, iar la acțiunea clorului umed, pînă la 600°C. La acțiunea oxidului de carbon, a aerului și a hidrogenului, carbura de siliciu rezistă pînă la temperaturi de 1 000°C, iar la acțiunea oxigenului pur, pînă la temperatura de 500°C. De asemenea, carbura de siliciu rezistă foarte bine la soluții de 10% sulfat de sodiu sau carbonat de sodiu, la fierbere. În ceea ce privește soluțiile fierbinți de hidroxid de sodiu, la concentrații mai mari de 25% ele sînt atacate.

Carbura de siliciu a prezentat o bună rezistență la staniu topit la 400°C, la plumb topit la 600°C, însă nu rezistă la magneziu topit la 750—800°C. La temperaturi pînă la 900°C, carbura de siliciu a prezentat o bună rezistență la următoarele săruri topite: clorură de sodiu, de magneziu și de potasiu. La clorurile de litiu și calciu și la fluorura de litiu, precum și la hidroxidul de sodiu topit, rezistența carburii de siliciu este mică.

★

Aluminosilicații de sodiu și calciu au fost folosiți recent ca site moleculare rezistente la acizi, pentru adsorbția acidului clorhidric, a bioxidului de sulf și a oxizilor de azot. Pe baza cercetărilor efectuate s-a constatat că la aceste materiale nu apar modificări de structură sau pierderi în greutate dacă sînt folosite la *p*H-uri pînă la 2,5. Mărimea porilor noilor site este de 4—5 Angströmi. Aceste site pot fi folosite pentru uscarea acidului clorhidric și a clorului și pentru purificarea hidrocarburilor clorurate și fluorurate.

Problemele care se pun industriei cauciucului sintetic, şi anume obţinerea macromoleculelor de hidrocarburi liniare saturate, comparabile cu cele ale cauciucului natural, care să prezinte, în paralel cu proprietăţile mecanice bune, şi o rezistenţă îmbunătăţită la diverşi agenţi chimici, nu au fost pe deplin rezolvate, cu toate eforturile susţinute ce s-au depus în ultimele două decenii. Faptul că anumite proprietăţi fizice ale cauciucurilor sintetice realizate pînă acum nu reproduc integral pe cele ale cauciucului natural se explică fie prin neregularitatea moleculei cauciucurilor sintetice, care reduce flexibilitatea lanţurilor, fie prin neregularităţi sterice. Din acest motiv cercetările din ultimii ani au fost axate pe polimerizarea diolefinelor pentru a se reproduce pe cît posibil mai exact structura cauciucului natural; s-au realizat copolimeri de etilenă-propilenă şi etilenă-butilenă, care au dovedit proprietăţi elastice satisfăcătoare, folosind anumite proporţii între monomeri. Copolimerii conţinînd între 27 şi 32% propilenă, respectiv 68—73% etilenă, au aspectul şi proprietăţile unui elastomer, în timp ce copolimerii conţinînd cantităţi mai reduse de propilenă sînt produse rigide, cu o uşoară deformare la cald.

Pentru obţinerea de elastomeri prin copolimerizarea etilenei cu propilena, se folosesc catalizatori în suspensie de tip Ziegler. Cele mai bune rezultate s-au obţinut cu un amestec de VCl_4 şi $VOCl_3$ cu trihexil sau trifenil-aluminiu. De asemenea se pot obţine copolimeri în compoziţie dorită şi cu catalizatori pe bază de halogenuri de zirconiu şi de crom, dar cu randamente mai reduse în polimer în raport cu cantitatea de catalizator folosită.

Din studierea copolimerilor obţinuţi s-a ajuns la concluzia că prin introducerea propilenei în polietilenă, în proporţie de circa 30%, nu dispare complet cristalinitatea acestui produs. Copolimerul obţinut se comportă la temperaturi normale la fel ca şi poliizobutilena sau cauciucul natural nevulcanizat. Interesul deosebit pe care îl prezintă acest copolimer este determinat în principal de faptul că în momentul de faţă el este elastomerul care se poate realiza din materiile prime cele mai ieftine, în comparaţie cu toţi ceilalţi elastomeni cunoscuţi. Acestui avantaj i se mai adaugă şi rezistenţa excepţională a copolimerului etilenă-propilenă la oxigen şi ozon, fapt datorit căruia acest produs va fi mult utilizat în industria anvelopelor. Datorită proprietăţilor sale, acest elastomer va putea fi utilizat şi la confecţionarea altor articole tehnice, ca: benzi transportoare, curele de transmisie, izolatoare pentru cabluri electrice, etc. Rezistenţa sa excepţională la hidrocarburile aromatice şi la esteri aromatici va permite utilizarea sa în industria chimică, iar buna stabilitate a culorii sale în timpul îmbătrînirii va da posibilitatea fabricării unor articole de culori deschise.

Există însă dificultăţi, legate de vulcanizarea şi de lipirea acestui cauciuc, în timpul prelucrării. În momentul de faţă, acest cauciuc este produs în instalaţii-pilot cu caracter experimental, iar anul acesta va intra în funcţiune o instalaţie industrială cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an.

În ceea ce priveşte vulcanizarea, aceasta este uşurată de o proporţie cît mai ridicată de etilenă în copolimer, în timp ce proprietatea de elastomer este asigurată de o proporţie satisfăcătoare de propilenă. Tipurile produse pînă acum au o proporţie de etilenă de 60—70%, datorită căreia atît vulcanizarea cît şi celelalte operaţii anterioare de prelucrare se fac în condiţii satisfăcătoare. Elasticitatea acestor produse este asemănătoare cu a cauciucului natural.

Densitatea acestui cauciuc este 0,87, mai mică deci decît a cauciucului butadienă-stiren (0,96), fapt care constituie un avantaj în plus, întrucît permite obţinerea unui număr mai mare de obiecte din aceeaşi cantitate de cauciuc. Folosirea peroxizilor, şi în special a peroxidului de dicumil, ca agent de reticulare, singur sau în amestec cu sulful sau cu alţi agenţi de vulcanizare, pare să fi rezolvat în ultimul timp dificultăţile iniţiale întîmpinate la vulcanizare. Singurul inconvenient pe care îl mai prezintă cauciucul etilen-propilenă, şi care nu a putut fi înlăturat, constă în faptul că el nu poate fi lipit direct la cauciucul obişnuit, împiedicîndu-se astfel confecţionarea benzilor de rulare la anvelope. Singurul tip de cauciuc de care poate fi lipit cauciucul etilen-propilenă este butilcauciucul; la acest tip de cauciuc, fabricarea directă a anvelopelor se poate realiza fără camere de aer. Această proprietate permite extinderea utilizării cauciucului etilen-propilenă şi în alte domenii, folosindu-se un strat intermediar de butilcauciuc.

Un alt inconvenient de mai mică importanţă al cauciucului etilen-propilenă constă în mirosul dezagreabil pe care îl prezintă produsul vulcanizat. Cu toate dezavantajele pe care le are — şi care probabil că, într-un termen relativ scurt, vor fi ameliorate — cauciucul etilen-propilenă are tendinţe de extindere largă, datorită atît proprietăţilor sale fizice cît şi faptului că nici un alt tip de cauciuc sintetic cunoscut pînă acum nu este realizat din materii prime mai ieftine decît amestecul de etilen-propilenă.

★

Deşi borhidrura de sodiu constituie un agent modern de reducere pentru un mare număr de substanţe organice, utilizările acestui produs sînt limitate, datorită preţului de cost ridicat, în comparaţie cu alţi agenţi de reducere folosiţi pînă acum.

Această situaţie a fost determinată de procedeul folosit pînă acum la industrializare, care constă în reacţia în fază solidă între hidrura de calciu, metaboratul de sodiu şi sodiul la temperaturi variind între 450 şi 600°C, sub o presiune de hidrogen de circa 60 at. Înainte de reacţie, reactanţii solizi trebuiau să fie fin măcinaţi, iar amestecul lor — bine omogenizat şi brichetat.

Recent însă a fost elaborat un procedeu simplificat de obţinere a borhidrurii de sodiu, care a permis o reducere importantă a preţului de cost. Acest procedeu constă în prepararea borosilicatului de sodiu într-un cuptor rotativ din tetraborat de sodiu anhidru şi silice. Borosilicatul de sodiu răcit este măcinat fin şi amestecat cu sodiu într-un cuptor la 400—450°C, sub o presiune de hidrogen de numai 3 at. Produsul rezultat din reacţie este introdus într-un extractor, prevăzut cu agitator, în care se găseşte amoniac lichid. Acesta dizolvă borhidrura de sodiu, iar soluţia obţinută este trecută într-un aparat de uscare, din care amoniacul este evaporat, comprimat şi apoi reintrodus în circuit, iar borhidrura de sodiu cristalizată, uscată şi ambalată.

★

Recent a fost pus la punct un nou catalizator care permite oxidarea cu aer a zaharidelor în vederea obţinerii acizilor organici corespunzători. Cu ajutorul acestui catalizator, acidul gluconic şi gluconatul de sodiu se obţin din glucoză alimentară lipsită de sulfaţi, de cloruri, de calciu şi de fier. Preţul de cost al gluconatului de sodiu obţinut pe această cale este mai redus decît acela al produsului obţinut pe cale fermentativă. Introducerea în practică a acestui procedeu a determinat scăderea preţului de vînzare al produsului obţinut prin fermentaţie.

★

Tehnicienii sovietici au pus la punct un nou procedeu de cracare, care permite ameliorarea calităţii uleiurilor minerale brute şi a reziduurilor de la distilarea uleiurilor minerale, ce provin de la instalaţii care lucrează la presiunea atmosferică sau sub vid. Noul procedeu foloseşte drept catalizator cocsul. Temperatura în reactor este de circa 500°C. Procedeul permite obţinerea unui indice de conversie mai ridicat pe trecere, un randament superior în benzina cu indice octanic mai ridicat, precum şi pierderi mai reduse în gazele reziduale. Cocsul obţinut este de calitate satisfăcătoare, pentru a fi folosit la fabricarea electrozilor.

★

Cercetătorii cehi au stabilit că pentru prelungirea duratei de utilizare a catalizatorilor pe bază de oxid de zinc folosiţi la dehidrogenarea etilbenzenului trebuie introduse mici adaosuri de oxizi de aluminiu, magneziu sau calciu, sau de sulfat sau cromat de potasiu. S-a constatat că folosirea acestor adaosuri are nu numai o acţiune de prelungire a activităţii catalizatorilor, ci şi una de stabilizare a acestora.

★

Datorită adaptării biologice, multe insecte, şi în special muştele, s-au aclimatizat în mediul unor insecticide larg răspîndite, făcînd ca acestea să nu mai aibă eficacitatea iniţială asupra lor. Din aceste motive s-au preconizat în ultimul timp alte mijloace de distrugere a insectelor. Printre acestea figurează şi fosfonitrilii, care acţionează asupra larvelor şi împiedică maturarea lor, înlăturînd astfel, în mod indirect, reproducerea.

RECENZII

R. Ripan şi *I. Ceteanu*: **Manual de lucrări practice de chimie anorganică,** vol, I, **Metaloizi,** *Bucureşti, Editura de stat didactică şi pedagogică,* 1961.

Manualul se adresează în primul rînd studenţilor facultăţilor de chimie, conţinînd o serie de lucrări practice legate de cunoştinţele însuşite la studiul cursului de chimie anorganică. Materialul experimental este tratat pentru fiecare metaloid în parte, în cadrul grupelor respective din sistemul periodic al elementelor. După caracterizarea foarte succintă, din punct de vedere electronic, a atomilor elementelor din grupă, se trece la prezentarea metaloizilor respectivi. La fiecare metaloid se indică, după un foarte scurt istoric, răspîndirea în natură (atît în stare nativă cît şi sub formă de combinaţii). Urmează partea experimentală propriu-zisă, şi anume descrierea metodelor de preparare şi verificarea experimentală a proprietăţilor fizice şi chimice ale elementului respectiv, cum şi ale combinaţiilor mai importante ale acestuia. Modul de lucru, condiţiile care trebuie respectate în timpul experienţei, concentraţiile şi cantităţile de reactivi care trebuie folosite sînt date cu cea mai mare exactitate. De cele mai multe ori se indică şi întrebuinţările substanţelor studiate, astfel încît experimentatorul să poată aprecia importanţa acestora din punct de vedere practic.

În toate cazurile experimentale prezentate se dau şi ecuaţiile chimice după care decurg reacţiile descrise. Pentru stabilirea coeficienţilor acestor ecuaţii, în foarte multe cazuri se folosesc sistemele de oxidoreducere.

La substanţele obţinute în stare impură se indică impurităţile însoţitoare, metodele de identificare a acestora (în cazurile mai caracteristice), cum şi metodele de purificare.

Pentru reacţiile catalitice se descrie în mod foarte exact modul de preparare a diferiţilor catalizatori.

În ceea ce priveşte aparatura folosită pentru efectuarea experienţelor, aceasta este foarte variată. Fiecare aparat şi modul de asamblare a părţilor componente apar cît se poate de clar din figurile care însoţesc experienţele descrise. Într-o serie de cazuri (acid sulfuric, acid azotic, amoniac etc.), aparatura prezentată de autori urmăreşte să arate experimentatorului principiul de funcţionare, pentru cazurile respective, în uzină, dîndu-i în acelaşi timp posibilitatea să cunoască procesele fizice şi chimice care au loc în diferitele părţi ale aparaturii.

Trebuie relevat faptul că partea experimentală a fost în întregime verificată la Facultatea de chimie de la Universitatea « Babeş-Bolyai » – Cluj.

În cazul substanţelor toxice, uşor inflamabile sau explozive, se descrie foarte amănunţit modul de mînuire şi de păstrare a acestora.

De asemenea, la p. 56–58 se arată modul în care trebuie manipulaţi şi păstraţi cilindrii de oţel umpluţi cu diferite gaze sub presiune, cum şi modul de reglare a curentului de gaz cu ajutorul reductoarelor de presiune, astfel încît să se evite pericolul unei explozii.

Prin respectarea riguroasă a condiţiilor de lucru, manualul va fi de un real folos pentru studenţi, care vor putea în acelaşi timp să aprecieze încă o dată strînsa legătură dintre teorie şi practică.

N. C. Debie: **Tehnologia petrochimică,** *Bucureşti, Editura tehnică,* 1961, 488 *p.*

Lucrarea este concepută în patru părţi, cuprinzînd chimizarea hidrocarburilor din gazele de sondă, din distilatele de ţiţei, din gazele de cracare şi din produsele lichide de la prelucrările termocatalitice.

În prima parte se prezintă compoziţia gazelor de sondă, demetanizarea şi fracţionarea în componente şi compoziţia produselor de fracţionare a gazolinei brute. Chimizarea componentelor gazelor de sondă începe cu clorurarea şi obţinerea etenei prin piroliza etanului. La propan se descrie clorurarea, oxidarea parţială, nitrarea şi piroliza la acetilenă şi omologi. La *n*-butan se indică clorurarea, oxidarea, izomerizarea la izobutan, dehidrogenarea la 1-butenă, procedeul termofor, trecerea la butadienă şi dehidrogenarea izobutanului la izobutenă; la pentan – clorurarea, hidroliza monoclorpentanilor la alcooli amilici, fabricarea amilmercaptanilor şi dehidrogenarea pînă la izopren.

A doua parte începe cu compoziţia fracţiunilor distilate de ţiţei şi indică schemele de principiu ale distilărilor azeotrope şi extractive, precum şi dizolvanţii selectivi folosiţi pentru extragerea hidrocarburilor aromatice. Se menţionează apoi separarea alcanilor normali din uleiul parafinos, prin formarea aducţilor cu uree. După dezaromatizarea lampantului prin extracţie E d e l e a n u, se arată clorurarea fracţiunii respective şi folosirea cloralcanilor C_{12}–C_{13} la sinteza alcoolilor şi a alchilbenzenilor corespunzători, fabricarea mersolaţilor şi oxidarea parafinei pentru obţinerea acizilor şi alcoolilor graşi. Pentru a putea fi comparate mai uşor, s-ar fi putut contopi tabelele 27, 28 şi 29 şi ar fi fost util să se adauge o tabelă similară tabelei 26 şi pentru benzinele indigene.

Autorul, după ce face clasificarea procedeelor de reformare catalitică, redînd caracteristicile a 15 procedee industriale, discută şi parametrii unor procedee de reformare etc. şi aromatizările prin pirogenare.

Socotim binevenite consideraţiile critice din tabela 69 referitoare la procedeele termocatalitice menţionate. Tabela 70 s-ar fi putut grupa mai ordonat, după natura şi povenienţa ţiţeiurilor.

Partea a treia începe cu compoziţia şi caracteristicile gazelor de la prelucrarea termocatalitică, arătîndu-se procedeele industriale de separare a hidrocarburilor componente.

În continuare se prezintă procesul de polimerizare a etenei cu obţinerea polietenei de presiune înaltă şi joasă, menţionîndu-se procedeul colectivului acad. C. D. N e n i ţ e s c u cu amilsodiu, precum şi alte procedee. Considerăm utilă compararea diverselor procedee de obţinere a polietenei (p. 304).

Comparaţia tehnico-economică dintre procedeele de oxidare directă şi indirectă nu ajunge la o concluzie justificată. Figura 162 repetă în parte figura 161, şi ar fi fost mai bine plasată la 2. 1. 4. 4, ca operaţie integrată. Pentru economie de spaţiu grafic şi similitudine s-ar fi putut alătura figura 166 cu figura 167 (glicoli).

Sinteza etanolaminelor MEA, DEA şi TEA şi sinteza acrilonitrilului, pornind de la oxidul de etilenă, cuprinde interesante consideraţii comparative între etenă şi acetilenă ca materii prime pentru vinilin, acid acetic, butadienă şi acrilonitril.

Chimizarea propenei cuprinde polimerizarea, clorurarea la 1,2-diclorpropan şi la clorură de alil cu hidroliza acesteia la alcool alilic, precum şi fabricarea gliceri-nei prin intermediul alcoolului alilic şi al epiclorhidrinei.

Valorificarea butenelor se indică prin dehidrogenare la butadienă cu poli- şi copolimerizarea acesteia la o serie de cauciucuri şi materiale plastice.

Valorificările izobutenei prin polimerizare, precum şi fabricarea butilcauciucului sînt urmate de sinteza Farberov la dimetildioxan şi scindarea DMD la izopren.

Ultima parte a lucrării arată separarea şi purificarea ciclopentadienei şi utilizările ei la fabricarea aldrinului, dieldrinului etc.

Fiecare dintre cele patru părţi ale acestei cuprinzătoare monografii are la sfîrşitul ei bibliografia respectivă. Datorită însă acestei aşezări, unele titluri se repetă, şi identificarea locului unde se găseşte bibliografia se face dificil. Situarea întregii bibliografii la sfîrşitul cărţii ar fi înlesnit consultarea. Cu toată bogăţia referinţelor bibliografice (peste 400), semnalăm lipsa unor titluri de lucrări din ţară, o parte publicate chiar în revista

noastră, care ar fi inventariat la zi realizările din acest domeniu.

Apariţia acestei preţioase lucrări monografice este binevenită şi aduce un sprijin efectiv la cunoaşterea celor mai noi procedee cît şi a direcţiilor de dezvoltare a industriei petrochimice.

*** **Studii şi cercetări de chimie.** *nr.* 4/1961, *Academia Republicii Populare Romîne.*

Ocupîndu-se de studiul spectral în infraroşu al izomeriei cis-trans, acad. I. G. Murgulescu şi colaboratorii comunică rezultatele privind cercetările asupra izomeriei cis-trans a dioxalaţilor complecşi ai cromului. Autorii verifică criteriul de identificare a dioxalaţilor respectivi, anume că în spectrul izomerului cis se observă scindarea unor benzi care în spectrul izomerului trans apar simple.

Tot în problema studiului spectral în infraroşu al izomeriei cis-trans, T. Oncescu şi V. E. Sahini analizează dioxalatodiaquomanganatul de potasiu $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]K \cdot 3H_2O$, în scopul de a preciza pe această cale structura moleculară a celor doi izomeri puşi în evidenţă anterior pe baza diferenţei de culoare.

Continuîndu-şi cercetările din domeniul chimiei coloidale a sistemelor săpun-crezol-apă, E. Angelescu şi G. Popescu se ocupă în articolul publicat în prezentul număr al revistei de produsele legate de viscozitatea soluţiilor de laurat de sodiu în prezenţă de crezol şi clorură de sodiu. Concluzia principală a autorilor este că adaosul de electrolit la o soluţie crezolată de săpun accentuează şi mai mult efectele produse de crezol. Este vorba aici în primul rînd de o pătrundere mai mare a agentului solvatant în micele, ceea ce, în ultimă instanţă, va conferi săpunului o comportare ca şi cum ar avea o catenă mai lungă.

În articolul referitor la conductibilitatea electrică a sistemului stearat de sodiu—acid stearic—apă—*o*-crezol, E. Angelescu şi M. Radu verifică faptul că acidul gras liber formează cu micelele de săpun micele mixte de săpunuri acide. Ei arată că efectul predominant al acidului gras adăugat constă în creşterea caracterului hidrofob al săpunului, ceea ce duce la scăderea conductibilităţii electrice. În plus, gradul de solubilizare a crezolului scade în prezenţa acidului liber.

P. Spacu şi M. Brezeanu semnează articolul « Studiu conductometric asupra tiosulfaţilor complecşi de plumb».

Continuînd publicaţiile asupra cercetărilor în ceea ce priveşte corelaţia dintre structura chimică şi activitatea bacteriostatică (tuberculostatică), S. Oeriu şi M. A. Dumitru semnează un articol despre sinteza unor produse necitate încă în literatură, ca: 4-acetil-amino-feniltioeteri, compuşi azoici şi tiocianaţi de 2′,4′-diamino-benzen-4-tioeteri.

Din domeniul chimiei analitice trebuie menţionate articolele: « Determinarea gravimetrică a Zr^{IV} cu flavazină L» de Gr. Popa şi colaboratorii; « Determinarea colorimetrică a beriliului cu sarea disodică a acidului fenilazocromotropic şi studiul spectrofotometric al compusului format» de Gr. Popa şi colaboratorii; « Contribuţii la determinarea cantităţilor mici de cadmiu în sulfurile polimetalice şi în soluri în prezenţa altor cationi» de F. Popea şi M. Gutman.

În domeniul cromatografiei sînt publicate două articole « Cromatografia pe hîrtie a metalelor platinice» de I. G. Voicu şi T. Năşcuţiu şi « Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice. Valorile R_f ale ionilor anorganici în izobutanol-HCl 1:12 N (1:1)» de T. Năşcuţiu.

Revista mai cuprinde un studiu al sistemului UO_2^{2+} — sarea sodică a acidului *p*-aminosalicilic în soluţie alcoolică şi la anumite valori ale *p*H-lui, efectuat de D. Negoiu şi C. Vasilescu. Autorii au obţinut un compus cu compoziţia $[UO_2(C_7H_5O_3)]Na_2$, care este de două ori mai instabil decît compusul complex format de ionul uranil cu acidul salicilic.

Deosebit de interesant este articolul « Determinarea activităţii termodinamice cu ajutorul diagramelor de topire la amestecuri de săruri topite care formează combinaţii chimice» de S. Sternberg şi D. I. Marchidan.

Ocupîndu-se de tranziţii neradiative şi luminiscenţă la molecule, Z. Simon explică absenţa fluorescenţei coloranţilor de tip difenilmetil şi a repartiţiei la difenilamină, difenilpolienă şi la alte combinaţii, forme la care nucleul fenilic poate reveni uşor.

H. D. Schell comunică obţinerea unor săruri cvaternare de amoniu fluorescente, derivate de la stilben.

*** **Studia Universitatis « Babeş-Bolyai », Chemia,** 1961.

Binecunoscuta muncă de cercetare ştiinţifică a cadrelor didactice ale Facultăţii de chimie de la Universitatea « Babeş-Bolyai» din Cluj se desprinde şi din publicaţia universitară « Studia Universitatis « Babeş-Bolyai », Chemia». Astfel, în cadrul preocupărilor lor de a studia unele probleme ale structurii combinaţiilor anorganice cu ajutorul izotopilor radioactivi, acad. R. Ripan şi G. Marcu comunică date asupra comportării wolframatului de sodiu la acţiunea acizilor organici, folosind în studiul lor radiocromatografia şi electroradiocromatografia.

Studiind interacţiunea acidului periodic şi a periodaţilor, la diferite valori de *p*H, cu cationii complecşi cobalt (III), şi crom (III)—amminici, acad. R. Ripan şi colaboratorii prezintă într-un alt articol o serie de meta- şi dimezoperiodaţi de tipul hexamminic obţinuţi. Autorii constată că mediul alcalin favorizează formarea ionilor $I_2O_9^{-4}$ şi a dimezoperiodaţilor hexamminici-cobaltici.

Continuînd studiul formării hexametafosfaţilor solubili în apă cît şi studiul stabilităţii diferiţilor hexametafosfaţi, acad. R. Ripan şi C. Stanislav ajung la concluzia că hexametafosfaţii metalelor trivalente sînt mai stabili decît aceia ai metalelor grele bivalente: Cu, Zn, Co, Ni. În afară de rezultatele obţinute în această problemă, sînt prezentate şi condiţiile de separare a elementelor trivalente de cele bivalente cînd se găsesc în amestec, problemă de importanţă practică deosebită la analiza minereurilor de cupru, zinc, cobalt şi nichel, întrucît aceste minereuri conţin fier şi aluminiu.

În cadrul unui ciclu privind complecşii metalelor trivalente cu hidroxiacizii organici, I. Cădariu şi T. Goină publică articolul « Cercetări termice asupra aluminotartraţilor şi aluminocitraţilor ».

Studiind mobilitatea superficială a soluţiilor de substanţe tensioactive, E. Chifu şi I. Cădariu analizează « Scurgerea superficială împotriva presiunii hidrostatice». Autorii pornesc de la verificarea observaţiilor lui Blank şi Lamer referitoare la « transferul împotriva presiunilor hidrostatice», demonstrînd apoi observaţiile respective în cazul soluţiilor tensioactive.

De asemenea, considerînd că o anumită valoare a presiunii hidrostatice opuse trebuie să anuleze transportul superficial, autorii determină relaţia dintre această valoare şi presiunea bidimensională a soluţiilor.

În articolul « Calculul indicatorului la neutralizarea amestecurilor de acizi slabi (baze slabe) în concentraţii neegale », C. Liteanu şi M. Miascu deduc o serie de noi formule pentru calculul parametrilor necesari la alegerea corectă a indicatorului pentru primul punct de echivalenţă la titrarea a doi acizi slabi (baze slabe) în concentraţii neegale. Pentru simplificarea operaţiilor de alegere corectă a indicatorului se propune o metodă grafică.

În domeniul « utilizarea schimbătorilor de ioni în analiza chimică », C. Liteanu şi M. Demian publică nota « Separarea Ca^{2+} de Pb^{2+} cu ajutorul cationiţilor ».

În prima comunicare din cadrul studiului privind folosirea ultrasunetului prin migrare diferenţială, C. Liteanu şi S. Gocan se ocupă de separarea cromatografică pe hîrtie a amestecului $Cu^{2+} + Cd^{2+}$ (eluant butanol + HCl). Ei aplică pentru prima oară gradientul de temperatură la cromatograma pe hîrtie.

Deosebit de interesant este studiul lui C. Macarovici şi colaboratorii asupra determinării metalelor grele şi a arsenului în uleiuri comestibile, grăsimi, stearină şi oleină tehnică, problemă de importanţă practică binecunoscută.

Acad. I. Tănăsescu şi D. Breazu demonstrează paralelismul între existenţa unui hidrogen mobil şi capacitatea de izomerizare fotochimică a *o*-nitrobenzilidenanilinei.

În articolul « Despre steroide», I. Gonea şi A. Bugariu prezintă date noi privitoare la dinitratul hiodezoxicolatului de metil.

I. Ganea şi colaboratorii publică unele rezultate privind hidrogenoliza catalitică a unor esteri nitrici din clasa acizilor biliari. Cu toate că metoda propusă dă unele rezultate practic cantitative, rezultatele obţinute nu sînt pozitive.

Trebuie menţionate studiul « Contribuţii la chimia *N*-diacilamino-iminoesterilor» de I. Varga şi I. Monduk, cum şi articolul lui Z. Frenkel referitor la o nouă sinteză a acidului (2,4-*d*-nitrobenzoic)-4-nitroantranilic.

I. Mureşan-Kertész şi colaboratorii studiază influenţa condiţiilor de

obținere și a îmbunătățirii asupra gradului de dispersie a poliacrilaților. Ei analizează pe cale fotometrică influența exercitată asupra razei mijlocii a particulelor și a monomerului, precum și durata polimerizării și a îmbătrînirii.

În domeniul studiului sistemului bioxid de sulf—anilină, G. I. Kulcsàr și colaboratorii publică nota: « Determinarea căldurii de absorbție ».

Posibilitățile de valorificare complexă a fructelor de castane sălbatice în industria pielăriei formează conținutul unui articol semnat de Gh. Weiss și L. Elöpotki.

Reținem, de asemenea, atenția articolele « Contribuții la comportarea ionilor metalici în soluții tamponate de 8-hidroxichinolină și la metodele de obținere a reactivului » de I. Soos și F. Makkay; « Utilizarea bicarbonatului de sodiu ca sursă de bioxid de carbon la microdozarea azotului după Dumas-Pregl » de A. Otea; « Studiu potențiometric asupra esterului difosforic al dietilstilbestronului » de E. și C. Schönberger; « Un aparat de laborator pentru distilat mercur » de G. Niac și « Un studiu despre caracterul aromatic al ciclurilor anorganice ».

*** **Studii și cercetări științifice, chimie,** *nr.* 2/1961. *Academia Republicii Populare Romîne, Filiala Iași.*

În numărul 2/1961 al revistei « Studii și cercetări științifice, chimie », se prezintă o serie de lucrări ale colaboratorilor institutului de chimie « Petru Poni » al Filialei Iași a Academiei R.P.R.

Continuîndu-și studiile asupra complecșilor acidului aurintricarbonic, Margareta Poni și colaboratorii au obținut o serie de săruri complexe cu crom în prezența unor baze organice, ca: piridina, α-picolina, anilina, *o-* și *m*-toluidina, dimetil- și dietilanilina, *o-*, *m-* și *p*-fenilendiammina, *m-* și *p*-anisidina, *o-* și *p*-fenitidina, α-naftilamina și antipirina. Au fost folosiți, de asemenea, acizi aminici, ca: histidina și acidul glutamic, care au dat produse stabile și cu compoziție bine definită.

I. Popescu și A. Crăciun semnează articolul « Asupra reducerii ionului $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ pe electrodul picător în soluția tamponată $H_3BO_3 + Na_2B_4O_7 +$ + gel ».

S. Fișel și W. H. Unterman comunică rezultatele cercetărilor lor privind efectul de complexare și influența exercitată de penicilină, streptomicină, tetraciclină, hidroxitetraciclină și clortetraciclină asupra migrării cromatografice și electrocromatografice a unor cationi. Autorii interpretează rezultatele în ceea ce privește capacitatea de complexare a antibioticelor cît și separarea analitică a unor cationi.

Reluînd cercetările în ceea ce privește sinteza cationiților sulfonici din fenol, formaldehidă și acid sulfuric, I. Scondac și colaboratorii analizează în amănunt condițiile de sinteză a cationiților novolac-sulfonici. Ei studiază influența cantității de acid sulfuric pentru sulfonarea novolacului, cum și influența duratei și a temperaturii de condensare termică a gelului novolac-sulfonic asupra caracteristicilor cationiților rezultați.

H. Wexler are o publicație referitoare la unii derivați și analogi ai 3,3-(4′,4″-diacetil-hidroxidifenil)-isatinei, oprindu-se asupra condensării 4-, 5-, 6- și 7-metil-isatinei cu fenol.

În cadrul « Studiului unor transformări chimice în timpul dezvoltării tumorale produse de *bacterium tumefaciens* » C. Simionescu și E. Calistru publică rezultatele cercetărilor cromatografice asupra zaharurilor. Ei trag concluzia că cercetarea comparativă a monozaharidelor din diferite hidrolizate la tumori și țesuturi sănătoase vegetale demonstrează repartiția deosebită a acestora, deci existența unor cantități diferite din aceleași polizaharide în țesuturi canceroase față de restul plantei.

Strîns legat de problema expusă anterior, colectivul C. Simionescu prezintă cercetări privind transformările chimice într-o tumoare la *prunus cerasifera*.

Tot în cadrul studiului asupra tumorilor vegetale, colectivul C. Simionescu analizează acțiunea antioxidanților asupra procesului de dezvoltare a tumorilor vegetale.

Cercetările lui D. Curcănescu și colaboratorii privind separarea și determinarea D.D.T.-ului și a izomerului γ-HCH dintr-un amestec au dus la elaborarea unei metode cromatografice originale. Autorii folosesc în acest scop o coloană lungă de 900 mm cu umplutură mixtă de silicagel și sulfat de calciu chimic pur.

Revista mai publică o dare de seamă asupra Simpozionului privind probleme actuale ale chimiei și tehnologiei celulozei, care a avut loc la Iași între 24 și 27 IX. 1961, precum și un număr de recenzii interesante.

*** **Studii și cercetări — științe chimice,** *nr.* 3—4/1961. *Academia Republicii Populare Romîne, Baza de cercetări științifice Timișoara.*

Prezentînd o nouă metodă de dozare gravimetrică a argintului, C. Drăgulescu și colaboratorii descriu utilizarea în acest scop a sării de sodiu a acidului cupriantranil-*N*, *N*-diacetic [Cu—ANDA]Na. Reactivul folosit formează cu ionii de argint în soluții apoase neutre un precipitat de culoare albastră, ușor filtrabil și rezistent la lumină. Tot C. Drăgulescu și colaboratorii mai comunică o metodă de titrare potențiometrică a Ti^{3+} cu sulfat de hidrazină.

T. Simionescu și C. Drugărin semnează articolul « Determinarea titrimetrică a unui amestec de acizi sulfonici și acid sulfuric în produse industriale sulfonate », în care descriu o metodă volumetrică pentru determinarea acidului sulfuric legat organic în prezența acidului sulfuric liber, folosind un indicator mixt, și anume soluție de azotat de toriu și soluție apoasă de violet de pirocatechină.

I. Dick și C. Drugărin comunică « Metode noi specifice pentru controlul fabricației antipireticilor pirazolonici ». Pentru determinarea fierului în unele produse tensioactive, aceiași autori propun o metodă fotometrică sau spectrofotometrică, folosind drept reactiv *o*-fenantrolină. Drept dizolvant pentru precipitatul format de *o*-fenantrolină, folosesc un amestec de apă-etanol-butanol, iar ca reducător al Fe^{3+} la Fe^{2+}, acidul ascorbic.

I. Dick și C. Drugărin mai publică un articol referitor la un nou procedeu al sintezei acidului barbituric. Procedeul constă în prepararea și fabricarea esterului di-*n*-butilic al acidului malonic și condensarea acestui ester cu ureea în prezența butanolatului de sodiu.

Interesant este prezentată lucrarea lui G. Ostrogovich și E. Cătălina « Noi compuși acil-biuretici corespunzători seriei $C_nH_{2n+1}COCl$ », nota II.

În articolul lui M. Vanghelovici și colaboratorii « Acțiunea ciclohexilaminei și a etilendiaminei asupra oxazonelor », autorii descriu obținerea a 19 substanțe noi în curs de experimentare farmacodinamică prin acțiunea ciclohexilaminei și a etilendiaminei.

Gh. Facsko semnează un studiu asupra electrolizei interne. Se insistă în special asupra posibilității de frînare a procesului de cementare și asupra renunțării la diafragmă.

Prin alchilarea fenolului cu alcool ciclohexilic tehnic și condensarea cu aldehidă formică, I. Nanu și I. Manoviciu obțin rășini solubile în uleiuri de tip « ulei reactiv ».

Revista mai publică articolele « Tensiuni structurale în porțelanuri calcice » de R. Abramovici și colaboratorii și « Contribuții la studiul sintezei și tehnologiei antitiroidinelor sintetice din seria 2-tiouracilului » de I. Dick și colaboratorii.

*** **Probleme privind valorificarea complexă a minereurilor neferoase.** *Biblioteca analelor romîno-sovietice* 1962.

Culegerea de traduceri din limba rusă a unor articole privind valorificarea complexă a minereurilor neferoase aduce o contribuție valoroasă la lămurirea unor probleme tehnologice specifice acestui sector. Astfel, trebuie menționat studiul lui A. L. Teft asupra minereurilor din zăcămintele din Djezkazgan, pe care le analizează atît din punctul de vedere al procedeelor de concentrare cît și al prelucrării lor metalurgice. Autorul preconizează o extracție globală în cazul minereurilor sulfuroase polimetalice, renunțîndu-se la extracția selectivă, transportul și depozitarea minereurilor de cupru și a celor de cupru și plumb. Concentrarea minereurilor trebuie să se facă prin flotație colectivă. Pentru prelucrarea concentratului, autorul indică calea hidrometalurgică.

Articolul semnat de E. I. Ponomareva și E. G. Svircevskaia despre « Procedeu alcalin de prelucrare a materiei prime polimetalice » reprezintă un studiu al prelucrării minereurilor complexe de plumb-zinc și a concentratelor polimetalice după procedeul alcalin, adică prelucrarea directă a materialului sulfuros cu soluție de sodă caustică. Autorii au studiat apoi condițiile optime de recuperare a plumbului și zincului.

I. D. Scerlin și colaboratorii semnează un interesant studiu asupra procedeului electrotermic de obținere a zincului și a pulberilor metalice. Autorii au efectuat

încercări semiindustriale de topire a aglomeratului de zinc în cuptor electric cu condensarea vaporilor sub formă de metal lichid şi de pulbere metalică.

M. A. Vinogradov şi N. N. Saşkova semnează «Studiul distribuţiei cadmiului şi a elementelor disperse în procesul îmbogăţirii minereurilor şi în producţia de plumb la Combinatul de minereuri polimetalice din Leninogorsk».

Studiind repartiţia metalelor disperse în produsele obţinute la fabricarea plumbului şi cadmiului, precum şi comportarea lor în cursul proceselor piro- şi hidrometalurgice, colaboratorii Institutului de metalurgie şi preparare al Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Kazahe au stabilit o serie de parametri care au dus la concluzia că este indicat ca extragerea complexă a cadmiului, indiului, taliului, ca şi a zincului să se facă din pulberile de la topirea plumbului. Această problemă este analizată pe larg de A. N. Grigorovici şi colaboratorii în cuprinsul studiului «Extragerea complexă a cadmiului, indiului, taliului şi zincului din pulberile de la topirea plumbului». Ocupîndu-se de cementarea taliului din soluţii industriale de zinc, M. T. Kozlovski şi colaboratorii trag concluzia că prin metoda cementării cu amalgam de zinc se poate extrage destul de complet taliul din soluţiile de spălare cu apă a pulberii de aglomerare, acidulate în prealabil cu H_2SO_4 pînă la 5 g/l. Se menţionează că procesul de cementare se realizează uşor în soluţie curgătoare, fiind necesar însă ca soluţia să treacă succesiv prin două sau mai multe cementatoare.

R. A. Isakova şi V. N. Nesterov semnează un interesant studiu asupra extracţiei seleniului şi a telurului din unele produse industriale, prin sublimare în vid.

Într-o comunicare privind prelucrarea materialelor cu conţinut de antimoniu şi arsen, prin metoda sulfurării şi sublimării, R. A. Isakova şi E. I. Ponomareva demonstrează posibilitatea principială de prelucrare a zgurelor de la afinarea cu oxigen a plumbului negru, prin metoda sulfurării şi sublimării.

Reţine, de asemenea, atenţia studiul lui V. G. Sciurovski cu privire la separarea cuprului din zgure prin metoda sulfurării.

A. P. Kreşkov: **Bazele teoretice ale titrării în solvenţi neapoşi.** *Jurnal analit. himii*, **16,** *nr. 1/1962, p. 6–15.* Sînt expuse principiile teoretice ale reacţiilor care au loc în solvenţi neapoşi şi care pot fi folosite în scopuri analitice. Tăria unui acid dizolvat în diferiţi solvenţi creşte o dată cu mărirea bazicităţii solventului, iar energia de solvatare a ionilor acidului creşte cu mărirea constantei dielectrice a solventului şi a momentului de dipol al moleculelor sale. Tăria unei baze creşte o dată cu mărirea acidităţii solventului.

În cazul unei titrări, care are la bază o reacţie de neutralizare, saltul maxim de *p*H într-un anumit solvent depinde de constanta de autoprotoliză (de produsul ionic) a solventului, precum şi de raportul dintre constanta de autoprotoliză şi constanta de disociere.

Bazele teoretice ale titrării în solvenţi neapoşi, expuse în lucrare, arată posibilităţile largi pe care le prezintă folosirea solvenţilor neapoşi pentru titrarea multor combinaţii, care nu pot fi titrate în soluţii apoase.

A. A Fedorov şi *F. V. Linkova:* **Determinarea oxidului de aluminiu în aluminiu metalic prin metoda hidroclorurării.** *Jurnal analit. himii*, **17,** *nr. 1/1962, p. 53–55.* Autorii au verificat metodele de determinare a oxidului de aluminiu în aluminiu metalic, bazate pe dezagregarea probei de aluminiu cu soluţii care conţin clorură de cupru şi de potasiu, oxalat de amoniu, acid citric şi acetic, precum şi metodele bazate pe dizolvarea probei în amestecuri de halogeni şi esteri.

Se ajunge la concluzia că aceste metode dau rezultate nesatisfăcătoare.

Autorii propun o metodă mai perfecţionată, bazată pe hidroclorurarea într-un amestec gazos de hidrogen şi acid clorhidric, urmată de sublimarea clorurii de aluminiu formate şi determinarea fotometrică a oxidului de aluminiu nesublimat.

A. I. Busev şi *L. M. Skrebkova:* **Precipitarea şi extracţia galiului sub formă de halogenocomplex cu baze din seria antipirinei.** *Jurnal analit. himii*, **17,** *nr. 1/1962, p. 56–59.* Pornind de la proprietatea galiului de a forma în soluţii puternic acide halogenocomplecşi, care pot fi precipitaţi cu diferite baze organice, autorii au studiat condiţiile de precipitare şi extracţie a galiului sub formă de halogenocomplex cu baze din seria antipirinei: cu diantipirilmetan şi diantipirilfenilmetan.

Extracţia galiului cu cloroform sub formă de clorogalat de diantipirilfenilmetan poate fi folosită drept metodă de separare a unor cantităţi mici de galiu, aluminiu, zinc, plumb, cadmiu, bismut, arsen, fier, cupru, indiu şi germaniu.

I. P. Alimarin, I. M. Ghibalo şi *Ţun Guan-Jun:* **Determinarea niobiului prin metoda spectrofotometriei diferenţiale.** *Jurnal analit. himii*, **17,** *nr. 1/1962, p. 60–64.* S-au studiat spectrele de absorbţie ale soluţiilor clorhidrice de niobiu în prezenţa acidului tartric şi a unor cantităţi mici de ioni sulfat. În soluţii clorhidrice concentrate, niobiul formează combinaţia $H[Nb(OH)_2Cl_4]$, al cărei maxim de absorbţie se găseşte la 281 mμ. Extincţia maximă se obţine la lungimea de undă de 281 mμ în cazul unei soluţii 11 *n* în HCl sau într-un amestec de HCl şi LiCl (HCl 4 *n* + LiCl 11 *n* sau HCl 10 *n* + + LiCl 5 *n*). Acidul tartric şi cantităţi mici de ioni sulfat nu influenţează absorbţia în domeniul vizibil.

Autorii au elaborat o metodă diferenţială de determinare a niobiului în aliaje pe bază de niobiu, care conţin tantal şi cantităţi mici de titan şi fier. Eroarea determinării este de ± 0,2–0,3%.

D. I. Lazareva, A. I. Lazarev şi *V. V. Rodzaevski:* **Determinarea molibdenului pe baza acţiunii sale catalitice.** *Jurnal analit. himii, 17, nr. 1/1962, p. 65–69.* S-a studiat acţiunea catalitică a combinaţiilor de molibden asupra reacţiei de reducere a ionului telurat de către staniul bivalent. Reacţia catalizată de ionii molibdat este următoarea: $TeO_4^{2-} + 3Sn^{2+} + 8H^+ \rightarrow Te\downarrow + 3Sn^{IV} + 4H_2O$. Deoarece telurul elementar se separă sub forma unui sol colorat, reacţia poate fi urmărită fototurbidimetric.

Autorii au studiat variaţia vitezei de reacţie în funcţie de natura acizilor, de concentraţia acizilor, a ionilor Sn^{2+}, TeO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, a timpului, a temperaturii şi a unor substanţe străine.

Totodată s-a elaborat o metodă de separare a reniului de molibden, prin evaporarea soluţiei sulfurice, cînd reniul se volatilizează. De asemenea, s-a elaborat o metodă de determinare a molibdenului în diferite materiale, bazată pe acţiunea lui catalitică.

D. I. Muraşova: **Determinarea telurului în oţeluri printr-o metodă fotometrică şi titrimetrică.** *Jurnal analit. himii, 17, nr. 1/1962, p. 80–83.* S-a elaborat o metodă fotometrică de determinare a telurului în oţeluri, sub forma acidului hexacloroteluric H_2TeCl_6, de culoare galben-brună. Condiţiile de lucru optime sînt următoarele: concentraţia acidului clorhidric ~ 0,1 *n*, a iodurii de potasiu 0,2 *M*, timpul de reacţie 10 min. Oxidanţii şi ionul Bi^{3+} deranjează determinarea. Eroarea relativă a determinării atinge uneori + 8,3%. Durata unei singure determinări este de 2,5–3 ore, iar a unei serii de 10 determinări, de 5–6 ore.

A fost, de asemenea, elaborată o metodă titrimetrică de determinare a telurului din oţeluri, bazată pe titrarea H_2TeJ_6 cu o soluţie de tiosulfat de sodiu în prezenţa amidonului. Eroarea medie este de +2,3%.

V. V. Malahov: **Determinarea polarografică a seleniului sub formă de Na_2SeSO_3.** *Zavodskaia Laboratoriia, nr. 4/1962, p. 408–411.* S-au studiat condiţiile pentru determinarea polarografică a seleniului sub formă de Na_2SeSO_3 folosind diferite soluţii de fond şi lucrînd la *p*H-uri variabile. S-a pus la punct metoda de determinare a seleniului în produse polimetalice, cu un conţinut de la 0,00005 pînă la 5–6% Se. Polarografierea se face într-o soluţie *M* de $NH_4Cl + NH_4OH$ *M*. Cantitatea minimă de seleniu la care se poate face determinarea este de 1,0 γ Se în 50 ml soluţie.

A. I. Malişev: **Determinarea polarografică a produselor de oxidare a *o*-xilenului.** *Zavodskaia Laboratoriia, nr. 4/1962, p. 417–420.* S-a studiat comportarea polarografică a aldehidei *o*-toluenului la *p*H = 12 şi s-a stabilit că potenţialul ei de semiundă este de – 1,3 V faţă de anodul de mercur. S-au stabilit condiţiile de determinare polarografică a acidului maleic, aldehidei *o*-toluenului şi a formaldehidei în amestecul lor cu acidul ftalic. Eroarea relativă a metodei este sub 10%. S-a elaborat metoda pentru analizarea soluţiilor industriale obţinute în procesul de oxidare catalitică a *o*-xilenului în faza gazoasă, în vederea obţinerii anhidridei ftalice.

I. A. Kakovski şi *I. G. Tiurin:* **Comportarea aurului în soluţii de polisulfuri la temperaturi şi presiuni ridicate.** *Izvestiia vîsşih ucebnih zavedenii. Ţvetnaia metallurghia, nr. 2/1962, p. 104–111.* Problema comportării aurului în soluţii de polisulfuri la presiuni şi temperaturi ridicate

prezintă un mare interes atît pentru geochimie cît şi pentru hidrometalurgie. Pe baza cercetărilor efectuate s-a stabilit că aurul metalic se dizolvă bine în soluţiile apoase ale polisulfurilor de amoniu la temperaturi şi presiuni ridicate. Viteza de solubilizare a aurului este în funcţie de compoziţia soluţiei de leşiere (concentraţia amoniacului în soluţie 1,2—4,2 g. mol/l) şi de temperatură (s-au folosit temperaturi pînă la 180°C).

M. V. Cistiakova: **Polimerii combinaţiilor carbonilice.** *Uspehi himii*, **31**, *nr. 4/1962, p. 452—473.* Se prezintă metodele de obţinere şi proprietăţile polimerilor compuşilor carbonilici (poliformaldehidă, poliacetaldehidă, polimeri ai aldehidelor superioare, polimeri ai aldehidelor halogenate, poliacroleine, policetone), consideraţii asupra structurii moleculare a acestor polimeri, precum şi asupra destrucţiei şi stabilizării poliformaldehidei şi poliacetaldehidei Autoarea consideră că găsirea unor metode eficace de stabilizare a polialdehidelor va determina introducerea lor în practică.

A. P. Kreşkov, L. N. Bikova, N. A. Kazarian şi *N. Ş. Aldarova:* **Progrese în domeniul analizei compuşilor anorganici şi organici în soluţii neapoase.** *Uspehi himii*, **31**, *nr. 4/1962, p. 490—527.* Se prezintă o trecere în revistă a realizărilor recente în domeniul analizei în soluţii neapoase. După o scurtă expunere a teoriei soluţiilor neapoase, se prezintă unii solvenţi utilizaţi în metodele de titrare neapoasă, titranţi cu caracter acid şi bazic, şi principalele metode de titrare a substanţelor acide şi bazice în medii neapoase (metode vizuale şi potenţiometrice, conductometrice, fotometrice şi titrare la înaltă frecvenţă). În încheiere se fac unele aprecieri asupra valorii practice a metodelor de titrare neapoasă pentru analiza produşilor din industria petrolului şi cărbunelui, a preparatelor farmaceutice, grăsimilor, materialelor plastice, insectofungicidelor, textilelor etc.

I. G. Bliaher şi *A. G. Larinşkina:* **Obţinerea sulfitului şi pirosulfitului de sodiu prin procedeul uscat în reactoare cu strat fluidizat.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 3/1962, p. 503—511.* În lucrare s-au stabilit principalii parametri tehnologici şi aparatura necesară pentru realizarea procedeului uscat de obţinere a sulfitului anhidru şi pirosulfitului de sodiu în strat fluidizat. S-au studiat următorii parametri: temperatura de saturare a gazului cu vapori de apă, conţinutul de SO_2 în gaz, viteza gazului în secţiunea liberă a aparatului, variaţia temperaturii în timp în stratul fluidizat, variaţia compoziţiei produsului finit în funcţie de productivitatea reactorului, variaţia gradului de utilizare a SO_2 în funcţie de timp şi influenţa inhibitorului de oxidare (metalul) asupra conţinutului de Na_2SO_4 în produsul finit.

Viteza procesului depinde în special de următorii factori: umiditatea sodei, conţinutul de umiditate în gaz, conţinutul de SO_2 în gaz, viteza liniară în secţiunea liberă a reactorului şi înălţimea stratului fluidizat.

Şu Ian-Fu, P. G. Romankov şi *N. B. Raşkovskaia:* **Studiul procesului de uscare în strat fluidizat.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 3/1962, p. 530—536.* Articolul prezintă rezultatele studierii procesului de uscare a materialelor pulverulente în strat fluidizat în prima şi a doua perioadă. Se analizează cinetica procesului de uscare, se deduc criteriile de similitudine şi caracteristice pentru acest proces complex de transfer caloric şi de masă. Se dă ecuaţia criterială unică pentru determinarea timpului total de uscare în strat fluidizat în ambele perioade.

E. L. Ghefter şi *M. I. Kabacinik:* **Combinaţiile organo-fosforice obţinute pe baza oxizilor ciclici.** *Uspehi himii*, **31**, *nr. 3/1962, p. 285—321.* Autorii prezintă o monografie a reacţiilor oxizilor ciclici cu combinaţiile organo-fosforice, conţinînd atomi mobili de halogeni şi hidrogen. Se discută, de asemenea, reacţiile oxizilor ciclici şi tioxizilor cu combinaţiile organo-fosforice, cu participarea unor funcţii neoxidice, precum şi proprietăţile compuşilor organo-fosforici obţinuţi şi domeniile lor de utilizare (plastifianţi, agenţi de ignifugare a materialelor plastice, materialelor textile etc., auxiliari pentru carburanţi şi lubrifianţi, stabilizatori pentru polimeri, insecticide, acoperiri anticorosive ş.a.).

V. V. Ciornaia şi *R. L. Volcenko:* **Căile de mărire a rezistenţei la îngheţ a polimerilor.** *Uspehi himii*, **31**, *nr. 3/1962, p. 336—350.* În lucrare se prezintă metodele de mărire a rezistenţei la îngheţ a materialelor polimere. În prezent se cunosc şi se aplică două procedee principale, şi anume: *a)* micşorarea temperaturii de vitrifiere a polimerilor prin metoda plastifierii şi *b)* micşorarea capacităţii de cristalizare a polimerilor, realizată fie prin copolimerizare, fie prin modificare. Se examinează procedeele de modificare a cauciucului natural în stare solidă, în latexuri şi în soluţie.

În cazul cînd este necesară mărirea rezistenţei la îngheţ a unui polimer cristalizat, avînd o temperatură de vitrifiere relativ ridicată, se combină metoda plastifierii cu modificarea sau copolimerizarea cu plastifierea copolimerilor.

A. V. Kiselev şi *V. I. Lîghin:* **Utilizarea spectroscopiei în infraroşu pentru studiul structurii combinaţiilor chimice superficiale şi al adsorbţiei.** *Uspehi himii*, **31**, *nr. 3/1962, p. 351—384.* În lucrare se examinează perspectivele utilizării spectroscopiei în infraroşu pentru rezolvarea problemelor fundamentale ale studiului chimiei suprafeţelor, al mecanismului interacţiunii de adsorbţie, al energiei forţelor de adsorbţie şi al termodinamicii adsorbţiei. Se analizează combinaţiile superficiale pe metale, oxizi, zeoliţi şi combinaţiile oxigenate pe suprafaţa adsorbanţilor de cărbune. Se discută unele aspecte ale proceselor de chemosorbţie şi adsorbţie fizică şi se expun consideraţiile teoretice privind mecanismul, energia şi termodinamica adsorbţiei fizice.

E. R. Şenderei, Ia. D. Zelvenski şi *F. P. Ivanovski:* **Solubilitatea etilenei în metanol la temperaturi scăzute.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 3/1962, p. 690—693.* S-a determinat experimental solubilitatea etilenei în metanol la temperaturi scăzute (0 la 56°C) în intervalul de presiuni de la 100 mm col. Hg la 20 ata, precum şi densităţile soluţiilor saturate de etilenă în metanol într-un interval larg de concentraţii. S-a arătat că solubilitatea etilenei în metanol este redată cu aproximaţie de ecuaţia soluţiilor diluate de neelectroliţi.

Din datele de solubilitate s-a determinat căldura de dizolvare a etilenei în metanol.

N. G. Kostiuk, S. V. Lvov, V. B. Falkovski, A. V. Starkov şi *N. M. Levina:* **Obţinerea anhidridelor oxizilor carboxilici superiori prin reacţia de reanhidrizare.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 3/1962, p. 698—799.* Autorii au studiat procesul de obţinere a anhidridelor acizilor alifatici şi aromatici prin deshidratarea acizilor monocarboxilici cu anhidridă acetică. Reacţia se efectuează într-o coloană de rectificare continuă sau discontinuă pînă la distilarea completă a acidului acetic format.

Procesul are loc la presiune atmosferică sau presiuni scăzute în absenţa catalizatorilor.

Distilarea acidului acetic format a permis deplasarea totală a echilibrului înspre formarea anhidridei respective cu punct de fierbere ridicat.

A. A. Galubek şi *A. L. Rotinian:* **Studiul influenţei diferiţilor factori asupra randamentului de curent la electroliza clorurii de plumb topite.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 4/1962, p. 787—795.* Autorii au studiat amănunţit variaţia randamentului de curent şi a pierderilor de metal la electroliza clorurii de plumb topite. Pierderile de plumb s-au studiat (în absenţa curentului) în funcţie de natura sării şi de temperatură, ceea ce a permis să se considere la randamentul de curent numai pierderile de metal datorite exclusiv procesului de electroliză.

S-au determinat variaţia randamentului de curent în funcţie de durata electrolizei, densităţile electrodice de curent, temperatură şi distanţa dintre electrozi.

G. N. Maslianski şi *N. R. Bursian:* **Studiul catalizatorilor de molibden şi wolfram pentru izomerizarea hidrocarburilor parafinice.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 4/1962, p. 816—823.* S-au studiat catalizatorii de molibden şi wolfram de diverse compoziţii pentru izomerizarea hidrocarburilor parafinice. Încercările s-au efectuat după exemplul izomerizării *n*-hexanului sub presiune de hidrogen. Rezultatele cele mai bune s-au obţinut cu catalizatorii pe bază de WS_2 şi $MoO_3 + Al_2O_3$, care au arătat activitate şi selectivitate ridicată.

Activarea cu fluor duce la mărirea apreciabilă a capacităţii de izomerizare a catalizatorului aluminomolibdenic.

V. A. Şuşunov, B. A. Redoşkin şi *Iu. D. Golubev:* **Influenţa anumitor factori asupra vitezei de oxidare a cumenului de oxigen şi a randamentului în hidroperoxid de cumen.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 4/1962, p. 832—838.* Se studiază influenţa temperaturii şi a diferitelor adaosuri asupra vitezei procesului de oxidare a cumenului şi a randamentului în hidroperoxidul respectiv. Experienţele

au arătat că randamentul hidroperoxidului de cumen scade la început lent, apoi rapid cu creşterea gradului său de oxidare.

Adaosurile de 1% CaO (şi în mai mică măsură Na_2CO_3) faţă de cantitatea iniţială de cumen duc la mărirea apreciabilă a randamentului în hidroperoxid de cumen.

A. B. Darankov, V. M. Laufer, E. G. Ajaja, A. V. Gordievski şi *V. N. Kiriuşov :* **Încercări de extragere a uraniului şi a altor elemente din apele Oceanului Atlantic.** *Izvestiia vîsşih ucebnîh zavedenii. Ţvetnaia metallurghia, nr. 2/1962, p. 118—123.* Încercările de extragere a metalelor din apele Oceanului Atlantic cu ajutorul unei răşini schimbătoare de ioni s-au făcut timp de 63 de zile pe bordul vasului expediţiei Institutului de hidrofizică din Moscova. S-a stabilit un conţinut mediu de uraniu de $5 \cdot 10^{-6}$—$7 \cdot 10^{-6}$ g/l şi de argint de $5{,}75 \cdot 10^{-7}$ g/l. Se consideră că utilizarea unor ioniţi selectivi va permite în curînd găsirea unor noi căi tehnologice convenabile pentru extragerea elementelor rare din apele mărilor.

T. A. Danilova, I. N. Tiţ-Skvorţova, V. B. Kuznetov şi *I. Nasirov :* **Reacţia soluţiei apoase de acetat de mercur cu compuşii organici sulfuraţi.** *Vestnik Moskovskovo Universiteta, Seria Himia, nr. 2/1962, p. 72—75.* Una dintre metodele cele mai utilizate pentru extragerea sulfului din fracţiuni petroliere o constituie tratarea cu soluţii apoase de acetat de mercur. În urma cercetărilor efectuate s-a stabilit că sulfurile alifatice inferioare reacţionează uşor cu soluţia de acetat de mercur. Sulfurile aromatice şi sulfurile mixte din seria benzenului, tetralinei şi a naftalinei nu reacţionează cu acetatul de mercur. Sulfura de dibenzil reacţionează slab.

G. A. Bergman şi *E. I. Şmuk :* **Termodinamica reacţiilor germaniului care au loc în timpul prelucrării termice a cărbunilor.** *Izvestiia Akademii Nauk S.S.S.R. Metallurghia i toplivo, nr. 1/1962, p. 60—66.* S-au calculat funcţiile termodinamice ale germaniului şi oxizilor lui, GeO şi GeO_2, în stare gazoasă şi solidă; s-au calculat constantele de echilibru ale reacţiilor de oxidare, reducere, sublimare şi disociere ale germaniului şi oxizilor lui în procesele de ardere şi de gazeificare a cărbunilor. Unele dintre aceste reacţii prezintă importanţă şi pentru studiul comportării germaniului în procesul de cocsificare.

A. A. Kuliev şi *Ş. Movlanov :* **Despre coeficientul de repartiţie a seleniului în procesul de cristalizare a telurului.** *Izvestiia Akademii Nauk S.S.S.R. Metallurghia i toplivo, nr. 1/1962, p. 60—66.* Obţinerea telurului de înaltă puritate prin topire zonală este legată de cunoaşterea coeficienţilor de repartiţie a impurităţilor. Se dau rezultate experimentale asupra repartiţiei impurităţilor de Se în Te. S-a stabilit că, după două zonări, conţinutul de Se scade de 10 ori. Eficacitatea purificării creşte mult dacă se utilizează drept gaz de protecţie hidrogenul.

A. I. Levin : **Căile de intensificare a procesului de rafinare electrolitică a cuprului.** *Ţvetnîe metalli, nr. 1/1962, p. 22—28.* În vederea scăderii consumului specific de energie electrică şi pentru îmbunătăţirea calităţii catozilor la densităţi de curent mai mari se recomandă: menţinerea concentraţiei H_2SO_4 în celule de electroliză la circa 200 g/l; ridicarea temperaturii soluţiei pînă la 65°C; micşorarea distanţei dintre electrozi; utilizarea unor electrozi şi a unor sisteme de legătură electrică perfecţionate; evacuarea parţială a unei cantităţi de soluţie şi purificarea; introducerea în electrolit a unor substanţe superficial active.

A. A. Rozlovski : **Despre metodica folosirii modelelor hidrodinamice pentru procesele în strat fluidizat.** *Ţvetnîe metalli, nr. 2/1962, p. 37—40.* Determinarea vitezei minime de fluidizare, factor de importanţă primordială pentru procesele în strat fluidizat, se efectuează în mod uzual pe modele transparente, de dimensiuni reduse. Se dau formulele de calcul care permit extrapolarea datelor experimentale obţinute pe modele asupra agregatelor de dimensiuni mari, cu ajutorul unui criteriu de similitudine. Metodica de lucru şi formulele de calcul nu implică dificultăţi de ordin practic sau teoretic.

I. I. Reznik, V. I. Bulgakov şi *M. K. Sajenov :* **Măsurarea temperaturii gazelor evacuate pentru reglarea automată a vitezei paletelor maşinii de aglomerare.** *Ţvetnîe metalli, nr. 2/1962, p. 29—36.* S-a stabilit, prin experimentare în condiţii industriale, că există o corelaţie între viteza paletelor maşinii de aglomerare şi viteza aglomerării pe verticală, care poate fi urmărită după temperatura gazelor evacuate în camerele de vid. Pe această bază s-a putut realiza un reglaj automatizat al vitezei paletelor în funcţie de temperatura gazelor evacuate.

G. M. Ghinodman, D. S. Glinkin şi *I. L. Peisahov :* **Experimentarea unui scruber rapid pentru purificarea gazelor de clor.** *Ţvetnîe metalli, nr. 3/1962, p. 42—48.* S-a experimentat, în condiţii industriale, o instalaţie pentru purificarea gazelor de clor cu lapte de var, utilizînd un scruber în contracurent, fără umplutură, care a funcţionat la o viteză a gazelor de circa 5,3 m/s. Instalaţia a funcţionat în bune condiţii, asigurînd o purificare a gazelor cu un conţinut de 2—5 g Cl/Nm^3 de 90%.

Utilizarea scruberelor fără umplutură este indicată pentru cazurile cînd se urmăreşte o răcire a gazelor sau efectuarea unor procese legate de absorbţie.

I. N. Saharov : **O linie mecanizată şi automatizată pentru topirea şi turnarea zincului.** *Ţvetnîe metalli, nr. 4/1962, p. 34—41.* În prezent se pune în mod deosebit problema mecanizării şi automatizării în industria zincului. În acest scop au fost create o serie de agregate şi mecanisme care au permis mecanizarea şi automatizarea complexă a proceselor metalurgice la o serie de uzine. Se propune realizarea unei linii automatizate de topire şi turnare cu o capacitate de 300 t Zn/24 h, compusă din următoarele utilaje: maşină modernizată pentru încărcarea catozilor, sistem Vahruşev; cuptor de topire cu inducţie, tip IŢ—40; agregat pentru turnarea zincului, tip ŢM-15—2 modernizat; agregat de stivuire a plăcilor turnate, tip Kotov.

A. K. Evdokimova, M. P. Potapov şi *A. K. Şahnazarov :* **Despre introducerea în industrie a unei noi metode de producere a oxidului de zinc pentru industria de lacuri şi vopsele şi pentru alte ramuri industriale.** *Ţvetnîe metalli, nr. 4/1962, p. 34—41.* S-a cercetat la scară industrială metoda amoniacală de obţinere a oxidului de zinc, bazată pe prelucrarea directă a sulfatului de zinc, cu caracteristici corespunzătoare pentru producerea vopselelor şi pentru alte scopuri tehnice. Procedeul amoniacal propus permite o scădere a preţului de cost a oxidului de zinc cu 20—30%, în comparaţie cu procedeul bazat pe oxidarea zincului metalic, şi reducerea consumului de zinc necesar pentru industria de lacuri şi vopsele, prin îmbunătăţirea caracteristicilor ZnO.

A. E. Kretov, N. F. Silin, E. I. Baranova şi *G. Bitoşkin :* **Obţinerea acidului tereftalic din dietilbenzen tehnic.** *Jurnal prikladnoi himii,* **35**, *nr. 4/1962, p. 863—866.* Autorii au stabilit condiţiile optime de realizare a procesului de oxidare a dietilbenzenului tehnic în două faze: *a)* cu oxigen şi obţinerea cetonelor şi *b)* cu acid azotic şi obţinerea acizilor dicarboxilici. Produsul principal al primei faze de oxidare este etilacetofenona, impurificată cu mici cantităţi de *p*-diacetilbenzen. Randamentul în cetone, raportat la etilacetofenonă, a fost de 65%. Randamentul de acid tereftalic a fost de 73,5—75%, raportat la amestecul de acizi dicarboxilici.

O. N. Grigorov : **Studiul proprietăţilor electrocinetice ale membranelor din oxizi graşi saturaţi.** *Vestnik Leningradskovo Universiteta, Seria fiziki, himii, nr. 4/1962, p. 143—147.* S-au obţinut membrane din topiturile următorilor acizi graşi: lauric, miristic, palmitic şi stearic şi s-au studiat proprietăţile lor electrocinetice (variaţia numărului de transport al ionilor, potenţialul σ şi conductibilitatea superficială) în soluţii de KCl.

S-a arătat că toate membranele studiate sînt încărcate negativ şi posedă o activitate electrochimică apreciabilă, avînd caracteristici similare membranelor schimbătoare de ioni.

D. I. Kuznetov şi *I. P. Alimarin :* **Determinarea cantitativă a unor elemente rare cu ajutorul acidului α-naftalinsulfonic.** *Izvestiia VUZ, Himia i himiceskaia tehnologhiia,* **5**, *nr. 1/1962, p. 26—30.* Autorii au elaborat o metodă gravimetrică cantitativă pentru determinarea cantităţilor mici de Th, Sc, Zr şi Ti cu ajutorul acidului α-naftalinsulfonic. Th şi Sc formează cu acidul α-naftalinsulfonic, în soluţii 0,25 *n* sau 0,1 *n* de $HClO_4$ sau HCl, precipitate cu compoziţia: $4Th\,(C_{10}H_7SO_2)$ şi $C_{10}H_7SO_2H$ şi $2\,Sc\,(C_{10}H_7SO_2)_3 \cdot C_{10}H_7SO_2H$. Ti, Zr şi Hf nu dau compuşi cu compoziţie constantă. Formula lor aproximativă este $MeO(C_{10}H_7SO_2)_2$.

Acidul α-naftalinsulfonic este superior acidului benzensulfonic, deoarece în reacţiile cu elementele respective, sensibilitatea şi precizia determinărilor sînt mai mari.

M. A. Kolenkova, A. I. Laiber şi *A. G. Motina:* **Obţinerea fluorurii de potasiu.** *Vestnik VUZ, Himia i himiceskaia tehnologhiia* **5**, *nr. 1/1962, p. 115—119.* Autorii au studiat condiţiile de obţinere a fluorurii de potasiu prin reacţia fluosilicatului de sodiu cu K_2CO_3 sau NaOH, precum şi a fluosilicatului de potasiu cu K_2CO_3.

Extracţia cantitativă a fluorului din fluosilicatul de sodiu sau potasiu în soluţie se realizează cu o cantitate stoechiometrică de K_2CO_3 la o concentraţie a acestuia de 65 g/l în primul caz şi de 30 g/l în al doilea caz şi o durată de leşiere de 60 minute la 95—100°C. În cazul Na_2SiF_6 s-a obţinut o soluţie pură, conţinînd KF şi NaF în raportul molar de 2:1. În cazul K_2 şi F_6 se obţine o soluţie pură de KF. Metoda recomandată este mai simplă şi mai ieftină decît cele utilizate pînă în prezent.

V. A. Kronganz: **Transportul intermolecular de energie la radioliza soluţiilor de substanţe organice.** *Uspehi himii*, **31**, *nr. 2/1962, p. 222—240.* Se fac unele consideraţii asupra transportului de energie la radioliza amestecurilor lichide şi a soluţiilor diluate de substanţe organice. Se arată că studiul cinetic al reacţiilor radiochimice permite o clasificare a sistemelor după eficacitatea proceselor de transport al energiei care se produc în aceste sisteme şi aprecierea mecanismului de transfer al energiei, la care pot participa diferite stări excitate sau ionizate.

M. M. Koton: **Noi metode de sinteză a polimerilor termostabili cu cicluri în catenă.** *Uspehi himii*, **31**, *nr. 2/1962, p. 153—167.* În lucrare se prezintă realizările cele mai recente în domeniul sintezei de noi polimeri termostabili şi refractari, conţinînd carbo- şi eterocicli în catena principală. Se face o succintă trecere în revistă a metodelor de sinteză şi proprietăţilor fizico-chimice ale polimerilor cu nuclee benzenice şi cu eterocicli (inele triazinice, CF_2, pirolidină, oxazol, benz-imidazol, barazol, tetroli etc.) în catena principală.

Z. T. Siniţina, S. M. Mamiofe: **Chimia polimixinelor şi a antibioticelor înrudite.** *Uspehi himii*, **31**, *nr. 2/1962, p. 211—221.* Autorii au studiat unele aspecte ale chimiei grupului de antibiotice din seria polimixinei (polimixina, circulina, colimicina, polipeptina), care s-au dovedit foarte eficace în combaterea unei serii de afecţiuni, cum ar fi dezinteria, gastroenteritele, meningita etc.

Se discută caracteristicile generale ale polimixinelor, determinarea greutăţii moleculare, studiul compoziţiei aminoacizilor şi al acizilor graşi, natura grupelor libere şi succesiunea aminoacizilor în molecula acestor preparate.

R. A. Mandel: **Metodele moderne de prelucrare a sărurilor de potasiu naturale.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 1/1962, p. 3—18.* În articol se trec în revistă metodele moderne de prelucrare a sărurilor de potasiu naturale — în scopul obţinerii îngrăşămintelor cu potasiu — utilizate sau pe cale de a fi aplicate la scară industrială în U.R.S.S. şi în alte ţări.

Se face o succintă prezentare a bazelor fizico-chimice şi a schemelor tehnologice de prelucrare a sărurilor de potasiu prin metode chimice, flotaţie, îmbogăţire gravitaţională cu suspensii grele şi îmbogăţire electrostatică.

P. I. Şaşmurin, E. P. Boliter, V. N. Novikov: **Repartiţia germaniului la clasificarea huilei.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 1/1962, p. 26—29.* Autorii au studiat în laborator repartiţia germaniului între cocs şi produşii de cocsificare ai huilei (gudron, ape şi gaze) cu ajutorul izotopului radioactiv de germaniu-71. Experienţele au confirmat că 70—78% din germaniu rămîne în reziduul cocsificat. Germaniul din faza gazoasă poate fi captat cantitativ pe filtre de azbest. În cursul captării GeO_2 este redus la germaniu metalic de H_2 şi CO din gazele de cocserie.

V. N. Mihina, G. V. Karsanov, A. S. Varabieva, I. A. Maghidson: **Obţinerea electrolitică a cromului metalic din soluţiile apoase de clorură cromică.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 2/1961, p. 301—310.* S-a studiat influenţa diferiţilor parametri tehnologici (concentraţia $CrCl_3$ şi a tamponului, temperatura, densitatea de curent, concentraţia Cr^{2+} etc.) asupra indicilor electrolizei soluţiilor apoase de clorură cromică în prezenţa adaosului-tampon de borofluorură de amoniu. Parametrii optimi ai procesului sînt: concentraţia $CrCl_3$ în catolit 1,5 mol. g/l, temperatura 40—50°C, densitatea catodică de curent 15 A/dm². În aceste condiţii, randamentul mediu de curent în celule de electroliză de 10 A era de 76%, iar consumul specific de energie electrică, de 10—12 kWh/kg crom.

C. D. Dharial, I. M. Timohin, M. Z. Finkelştein: **Fabricarea esterilor carboximetilici ai celulozei.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 2/1962, p. 429—440.* S-a cercetat o nouă metodă de fabricare a carboximetilcelulozei în suspensie, folosindu-se ca mediu de dispersie un amestec de apă-etanol-toluen. Metoda permite utilizarea maximă a reactivului de esterificare (91%). Produsul obţinut prezintă o omogenitate ridicată a solubilităţii în apă. Metoda mai trebuie studiată sub aspectul posibilităţii de utilizare a unor solvenţi ieftini şi nedeficitari (benzină, petrol etc.), ale căror pierderi să fie compensate favorabil de eficacitatea ridicată a reacţiei.

A. D. Kokurin, V. D. Obrezkov: **Studiul mecanismului procesului de electrocracare a produşilor lichizi.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 2/1962, p. 458—461.* Lucrarea confirmă mecanismul radicalic de formare a hidrocarburilor gazoase la electrocracarea produşilor lichizi în arc electric de mare voltaj. Acetilena se formează în special din radicalii metinici, iar etilena din radicalii metilenici. La descompunerea hidrocarburilor aromatice, conţinutul de acetilenă şi hidrogen în gaz este ridicat, dar etilena şi omologii săi lipsesc aproape complet, ceea ce arată că reacţiile de hidrogenare au un rol secundar în acest proces.

G. N. Freidlin, S. M. Jenodarova, N. V. Fomina, A. P. Ciukur: **Esterii vinilalchilici ai acizilor succinic şi adipic.** *Jurnal obşcei himii, nr. 3/1962, p. 795.* Una dintre căile de utilizare a acizilor dicarboxilici inferiori — succinic şi adipic — constă în transformarea acestora în esterii vinilalchilici respectivi. Aceştia reprezintă monomeri, din care se pot obţine polimerii corespunzători.

Pentru obţinerea acestor monomeri, acizii amintiţi au fost esterificaţi în prealabil în monoesteri cu alcoolii alifatici normali (de la amilic la decilic), iar ulterior transformaţi, prin vinilare, în esteri vinilalchilici.

Vinilarea monoesterilor acidului adipic s-a efectuat cu acetilenă în fază lichidă (la temperatură şi presiune ridicată), în timp ce transformarea monoesterilor acidului succinic în esterii vinilalchilici respectivi s-a efectuat cu ajutorul acetatului de vinil în prezenţă de acetat de mercur şi acid sulfuric, la temperatura camerei, din cauza instabilităţii acestor monoesteri la temperatură înaltă.

A. I. Brodski, M. M. Aleksankin, Y. P. Gragherov: **Studiul mecanismului de oxidare a acidului piruvic cu perhidrol.** *Jurnal obşcei himii, nr. 3/1962, p. 829.* Oxidarea acidului piruvic cu perhidrol reprezintă un caz tipic al reacţiilor de oxidare a compuşilor carbonilici cu peroxizii.

Studiind oxidarea acestui acid prin folosirea izotopului ^{18}O, care a fost introdus în perhidrol, în apă sau în grupa carbonil a acidului piruvic, autorii au dovedit următorul mecanism al reacţiei: grupa carbonilică este cea care este oxidată şi trece ca atare în acidul acetic format, iar cea carboxilică se transformă integral în bioxid de carbon. Ca produs intermediar se formează anhidrida mixtă a acidului acetic şi carbonic, care se hidrolizează ulterior prin ruperea legăturii dintre oxigen şi grupa carboxilică.

I. I. Brodski, V. D. Pohodenko, M. M. Alexankin, I. P. Gragherov: **Studiul formării şi descompunerii hidroperoxidului de cumen în mediu de $^{18}H_2O$.** *Jurnal obşcei himii, nr. 3/1962, p. 758.* Studiind oxidarea cumenului cu formarea hidroperoxidului de cumen şi descompunerea alcalină şi acidă a acestui hidroperoxid în mediu de $^{18}H_2O$, autorii au constatat că în cazul autooxidării în emulsie, oxigenul greu nu intră în compoziţia hidroperoxidului format.

Oxigenul care se formează la descompunerea alcalină a hidroperoxidului de cumen în mediu de $^{18}H_2O$ nu conţine un exces de ^{18}O, ceea ce înseamnă că el provine din hidroperoxid, şi nu din apă sau hidroxid. La descompunerea acidă în mediu de $^{18}H_2O$ se obţine un fenol care nu conţine ^{18}O şi deci nu provine din apă, ci din hidroperoxid.

Acestea arată că atît descompunerea alcalină cît şi cea acidă a hidroperoxi-

dului de cumen au loc după mecanismul heterolitic.

L. I. Zaharkin, V. V. Gavrilenko : **Obţinerea unor complecşi din trialchili de aluminiu sau hidruri de dialchilaluminiu cu alchilii metalelor alcaline şi hidrocarburile acestor metale.** *Jurnal obşcei himii, nr. 3/1962, p. 689.* Trialchilii de aluminiu şi hidrurile de dialchil-aluminiu pot forma combinaţii complexe de tipul $Me^{+}[AlR_4]^{-}$ şi $Me^{+}[H_nAlR_{(4-n)}]^{-}$, în care Me = metal alcalin, R = alchil, $n = 1-3$, cu alchilii metalelor alcaline şi hidrurile acestor metale.

Prin acţiunea litiului, sodiului şi potasiului asupra AlR_3, în care $R = CH_3-$ C_2H_5, $n-C_3H_7$ şi izo$-C_4H_9$, s-au obţinut combinaţiile complexe corespunzătoare de tipul $MeAlR_4$.

Prin acţiunea hidrurilor de litiu, sodiu şi potasiu asupra (izo$-C_4H_9)_2$ AlH şi R_2AlCl, în care R=(CH_3 şi C_2H_5, $n-C_3H_7$, s-au obţinut combinaţiile complexe de tipul $MeAlH_2R_2$.

Cu ocazia acestui studiu, autorii au elaborat o metodă de laborator foarte simplă şi comodă pentru prepararea trimetilaluminiului.

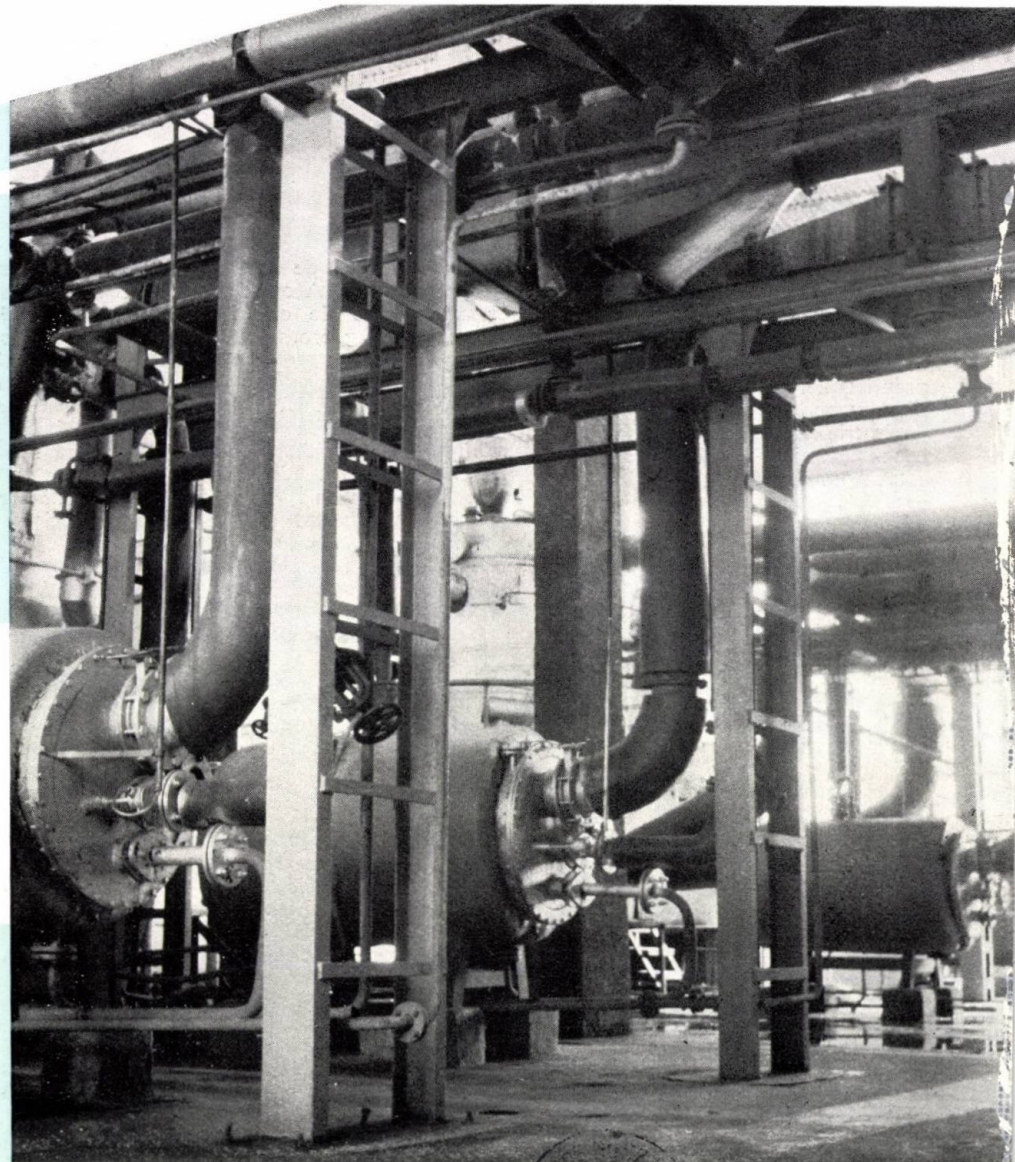
I. V. Trofimova, N. P. Lobusevici, S. I. Golubţov, K. A. Andrianov : **Influenţa unor adaosuri de metale la aliajele de siliciu-cupru asupra activităţii acestora în reacţiile cu clorura de metil.** *Jurnal obşcei himii, nr. 3/1962, p. 841.* Se ştie că una dintre metodele de obţinere a clorsilanilor se bazează pe reacţia dintre clorura de metil şi siliciu în prezenţă de cupru.

Studiind influenţa unor adaosuri de metale care impurifică siliciul şi cuprul folosiţi la această reacţie, de exemplu aluminiu, calciu, fier, titan etc., autorii au arătat că fiecare dintre aceste ingrediente are o acţiune specifică, care poate varia în funcţie de prezenţa altor impurităţi de metale.

În condiţiile efectuării acestei reacţii în strat fluidizat, concentraţia optimă a cuprului în aliaj este de 7—10%, plumbul şi bismutul fiind otrăvuri catalitice, iar stibiul având funcţia de promotor.

V. P. Şredov, E. P. Ankudimov, B. G. Bunin, A. M. Maksimova, L. M. Ivanova : **Determinarea nivelurilor joase de impurificare radioactivă a apei.** *Radiohimia, nr. 1/1962, p. 110—116.* Actualmente, cu ajutorul contoarelor, nu se poate determina direct o radioactivitate specifică a apei mai mică de 10^{-9} Curie/l. Se propune o metodă bazată pe concentrarea radioactivităţii în urma evaporării unor cantităţi de apă într-o instalaţie automatizată. Se dă schema instalaţiei şi se expun metodele de determinare a diferitelor impurităţi radioactive din ape.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de M.I.P.C. Administraţia: Bd. N. Bălcescu nr. 16, telefon 13.52.23. Abonamentele se primesc la sediul redacţiei şi al administraţiei. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice, Bd. N. Bălcescu nr. 16 — Raionul 30 Decembrie, cont 0136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Taxele poştale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962. Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti.



Fabrica Solventul — Secţia de anhidridă ftalică.

MAGYAR ORSZÁGOS LEVÉLTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTJA 1883

FABRICA DE CERNELURI

produce :

DIN

BUCUREȘTI

ARTICOLE DE BIROU

Calitate superioară
Sortiment complet

Cerneluri de scris – pentru stilou și documente
Hîrtie copiativă
Panglici pentru mașini de scris
Matrițe de reprodus
Pastă albă de lipit
Ceară roșie pentru sigiliu
Gumă de lipit lichidă
Tușiere și tușuri pentru ștampile
Tușuri pentru desen

ȘOSEAUA VIILOR nr.85 telefon 23.88.30

FABRICA DE PRODUSE CHIMICE

mărășești

Produce:

Clei de oase
Clei de piele
Făină de oase calcinate
Cărbune animal tehnic

COPSA MICA

UZINĂ CHIMICO-METALURGICĂ

Produce:

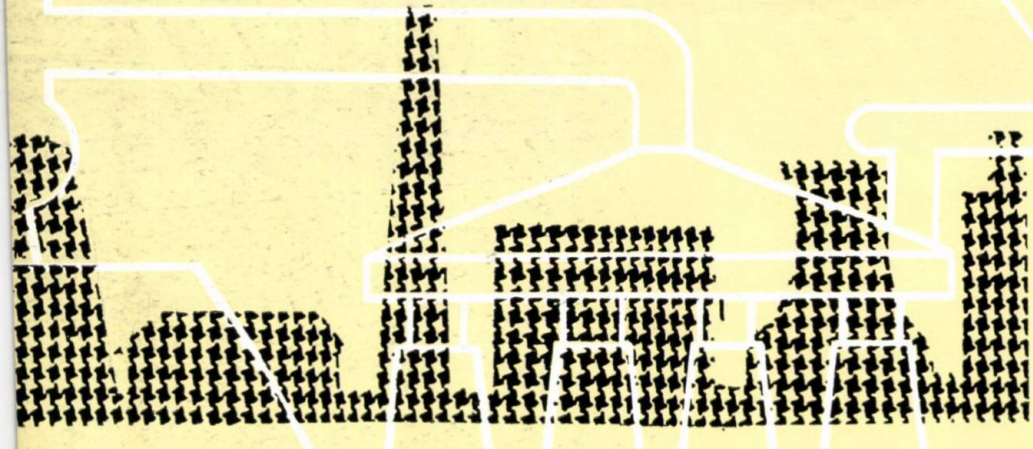
Zinc tehnic

Zinc rafinat

Zinc praf

Acid sulfuric, tehnic și oleum

Cadmiu metal și alte produse



FABRICA

solventul

TIMIŞOARA

Spl. N. Titulescu nr. 31

Produce:

Solvenţi

Acetonă
Butanol
Spirt din Butanol
Acetat de amil

Plastifianţi

Dibutilftalat
Dioctilftalat
Dioctilsebacat
Diamilftalat
Plastifiant T.G.A.
Izooctilftalat
Dimetilftalat
Dibutilsebacat

Alte produse

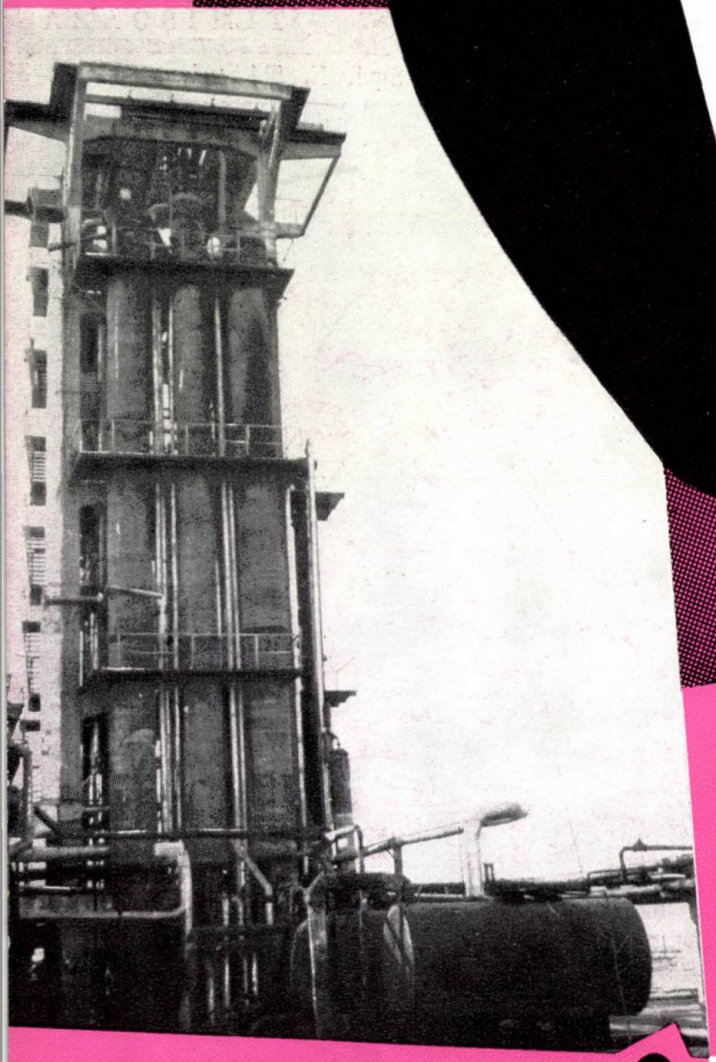
Acid lactic tehnic 50%

Acid lactic tehnic 80%

Carbonat de calciu precipita

Anhidridă ftali

UZINELE CHIMICE RÎȘNOV



ECONOMIC

RAPID

SIGUR

ARACET

Produc:

UN LARG SORTIMENT DE ACETAȚI DE POLIVINIL

ARACET E_{50} — pentru sectorul de lacuri și vopsele, apret textil, adezivi pentru construcția navelor, pentru zugrăveli de tip frescă, masa de șpaclu rigidă.

ARACET EP_{25} — pentru sectorul de lacuri și vopsele, adezivi pentru poligrafii, ambalaje de carton și hîrtie, adezivi în industria pielăriei.

ARACET EP_{50} — pentru masă de șpaclu elastică, adezivi pentru etichete în industria alimentară.

ARACET AP_{10} — pentru industria poligrafică și ambalaje din carton, hîrtie, lemn.

ARACET AP_{20} — pentru fabricarea țigaretelor cu filtru.

ARACET AP_{25} — pentru broșare în poligrafie.

ARACET EH — pentru scctorul de construcții, adezivi pentru covoare cu suport textil și parchet lamelar.

ARACET EL — pentru industria lemnului, furniruire.

ARACET EJ — pentru încleieri de lemn masiv și plăci aglomerate furniruire.

ARACET LC — lac poligrafic pentru imprimate.

VELA

FABRICA DE LACURI ŞI VOPSELE „VELA“

TIMIŞOARA
Spl. Peneş Curcanul nr. 5
telefon 25—71

Produce:

emailuri **HEXOL**

Pentru orice obiecte metalice
Uscare 20' la 140°C, în cuptor

Păstrarea nuanţei la 140°C
Rezistenţă la intemperii
Duritate
Elasticitate
Luciu

Produse chimice

Pigmenţi anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă

Oxid de zinc calitatea I

Bioxid de staniu

Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricţiune — compoziţie Y.Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricţiune utilizat la cuzineţii de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă şi persoane) şi pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziţie Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricţiune la cuzineţi, la biele şi osii pentru locomotive cu turaţie mare.

— Compoziţie Y. Sn 83%. se utilizează ca aliaj antifricţiune la cuzineţi, turbine cu abur. turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare electromotoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru maşinile de cules monotip.

Linotip — aliaje pentru maşinile de cules linotip.

Stereotip — aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizat pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru maşini-unelte, organe de maşini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără şi tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductoare electrice, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate şi radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de maşini pentru armături, carburatoare şi ca aliaje de înlocuire.

Colorom
CODLEA

COLORANTI PENTRU INDUSTRIA TEXTILA SI DE PIELARIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICA, PRODUSE AJUTATOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

COLOROM
CODLEA

MASE PLASTICE

BUCUREȘTI

PRODUCE:

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante ușor protejate (IP) în următoarele dimensiuni: 13/11 ; 16/14 ; 18/16 ; 25/21,8 ; 32/28, 4 și 39/35,4.

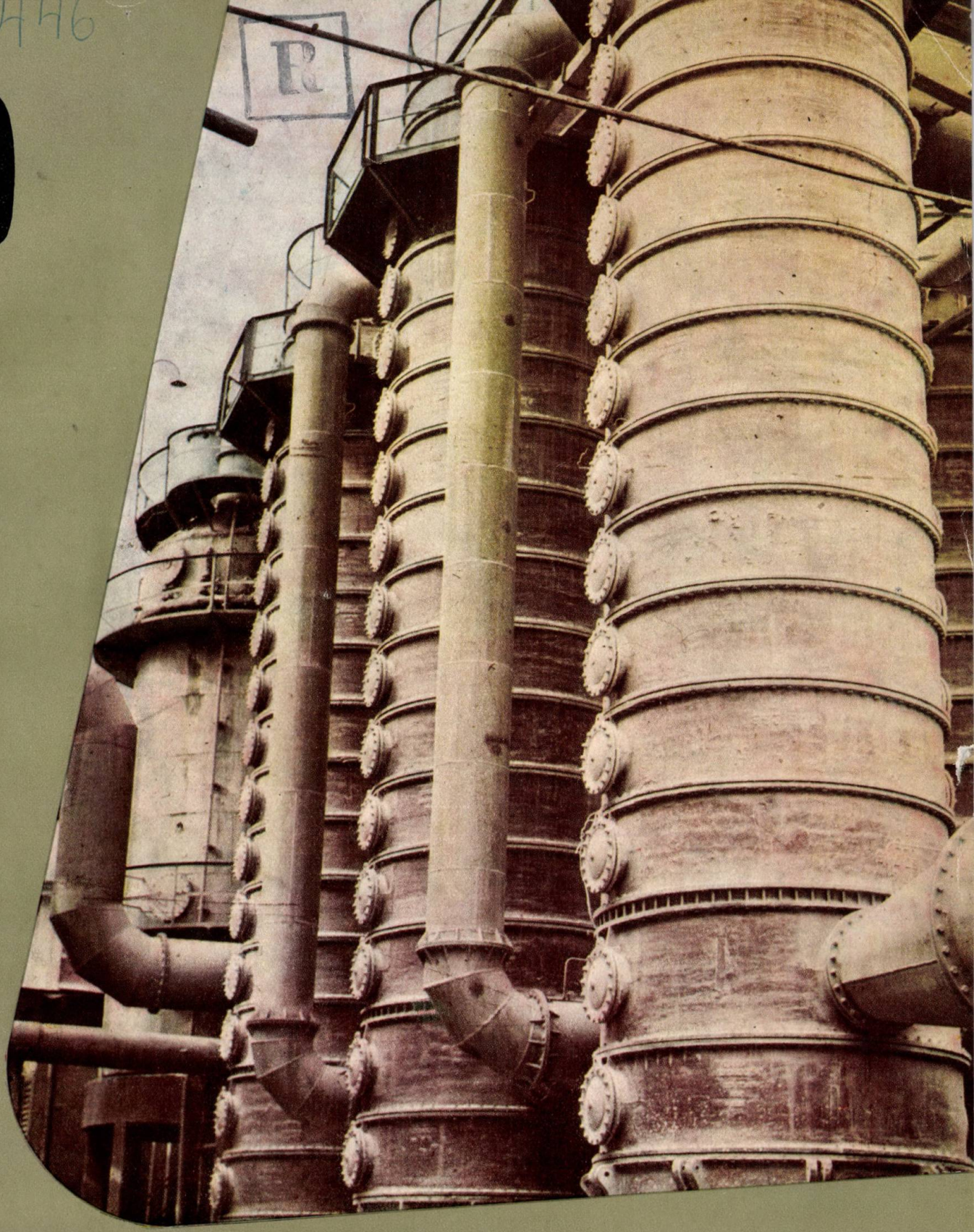
Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante protejate etanș (IPE) în următoarele dimensiuni: 16/14 ; 20/16,8 ; 25/21,8 ; 32/28,4 ; 40/36,4 și 50/46.

Accesorii din policlorură de vinil, pentru tuburi izolante din policlorură de vinil (IP), și anume: mufe, curbe 90° și semicurbe 45°.

Flacoane suflate din polietilenă de înaltă presiune, cu bușoane din materiale plastice.

E 1446

9



REVISTA DE CHIMIE

București, septembrie 1962, vol. 13, p. 513—574

Fabrica de hîrtie

1 mai

Petrești
reg. Hunedoara

— Caiete școlare: liniate, pentru note muzicale și pentru desen
— Caiete de 200 file cu coperți din PCV
— Caiete școlare speciale
— Blocuri de diferite forme pentru corespondență
— Bloc-notes cu mapă din PCV
— Mape de corespondență îmbrăcate în PCV
— Port-notes cu mapă din PCV
— Carnețele diferite de buzunar cu mape din PCV
— Hîrtie de scris specială și de concept
— Hîrtie pentru desen tip B

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

A. VELNICERIU, L. GAVĂT și L. TINCU — 513–516 — Comportarea unor sim-triazine substituite în legătură cu sinteza de ierbicide amino-triazinice

E. IONESCU, E. TOMESCU și E. NUȚĂ — 517–523 — Obținerea îngrășămintelor complexe binare concentrate. Încercări de laborator pentru prepararea îngrășământului cu raportul N : P = 22 : 22

M. MATEESCU, R. GRIGORESCU, A. HERZOG, F. IONESCU, V. IURCENCO și M. VLĂDEANU — 523–527 — Obținerea butiralului polivinilic

N. C. DEBIE și V. SCHORR — 528–538 — Procedee moderne de piroliză

N. PETRESCU — 539–544 — Legătura dintre cursurile de tehnologie chimică și tehnica proiectării

S. BENARI, V. PREDA, M. MAN și A. POPESCU — 545–550 — Îngrășăminte mixte cu microelemente

LABORATOR

V. GLÜCK și S. IOAN — 551–552 — Determinarea spectrofotometrică a microcantităților de galiu din minereuri

P. GH. ZUGRĂVESCU — 553–554 — Determinarea clorului cu ajutorul electrodului Ag-AgCl în extracte de sol

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

* * * — 555–556 — Concluziile consfătuirii cu tema: «Pregătirea tehnologică și economică a studenților în facultățile de chimie industrială»

SCURTE COMUNICĂRI

R. VASILIEV, EL. SIȘMAN și I. BURNEA — 557 — Dozarea tioamidei acidului α-etilizonicotinic

R. VASILIEV și GR. ANASTASESCU — 558 — Dozarea complexometrică a fosforului din glicerofosfați (Studiul mineralizării glicerofosfaților)

CRONICĂ

558–562

DOCUMENTARE

563–570

INFORMAȚII ECONOMICE

571

RECENZII

572–574

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C.D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I.V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă un aspect al Uzinelor de produse sodice Ocna-Mureș.

Produse chimice

Pigmenţi anorganici, sub formă de pulbere albă amorfă

Oxid de zinc calitatea I

Bioxid de staniu

Litopon

Produse metalurgice

1. Aliaje antifricţiune — compoziţie Y.Pb 98% — Bahnmetall, aliaj antifricţiune utilizat la cuzineţii de vagonete, vagoane de cale ferată (marfă şi persoane) şi pentru axe cu 300—400 rot/min.

— Compoziţie Y. Sn 10% — Weissmetall, se utilizează ca aliaj antifricţiune la cuzineţi, la biele şi osii pentru locomotive cu turaţie mare.

— Compoziţie Y. Sn 83%. se utilizează ca aliaj antifricţiune la cuzineţi, turbine cu abur. turbo-compresoare, motoare Diesel cu viteză mare, electromotoare etc.

2. Aliaje tipografice, folosite în industria tipografică pentru turnarea materialului tipografic.

Monotip — aliaje pentru maşinile de cules monotip.

Linotip — aliaje pentru maşinile de cules linotip.

Stereotip — aliaje pentru plăci de stereotipie.

3. Alamă turnată în blocuri — AMTO — utilizată pentru armături, piese de ornament, piese diverse.

4. Bronz cu staniu — aliaje de cupru cu staniu — servesc la turnarea lagărelor pentru maşini-unelte, organe de maşini, armături speciale, lagăre pentru material rulant, armături la presiune etc.

5. Aliaje de cositor pentru lipit — utilizate la lipit plumb, alamă, cupru, lipituri la flacără şi tinichigerie, lipituri tablă de zinc, sîrmă galvanizată, lipituri pe tablă de alamă, tablă cositorită, conductoare electrice, lipituri la contoare electrice, lipituri fine în electricitate şi radiofonie.

6. Aliaje de zinc (Zamak-uri) — folosite în industria constructoare de maşini pentru armături, carburatoare şi ca aliaje de înlocuire.

СОДЕРЖАНИЕ

А. Величериу, Л. Гавэт и Л. Тинку, Исследования устойчивости некоторых замещенных симм-триазинов, используемых в качестве гербицидов 513

Е. Ионеску, Е. Томеску и Е. Нуте, Получение комплексных концентрированных двойных удобрений: I. Лабораторные опыты для получения удобрения с соотношением N—P= 22—22 517

М. Матееску, Р. Григореску, А. Херцог, Ф. Ионеску, В. Юрченко и М. Влэдяну, Получение поливинилбутираля 523

Н. К. Дебн и В. Шорр, Современные методы пиролиза 528

Н. Петреску, Связь между теоретическим курсом химической технологии и техникой проектирования 539

С. Бенари, В. Преда, М. Ман и А. Попеску, Смешанные удобрения с микроэлементами 545

ЛАБОРАТОРИЯ

В. Глюк и С. Иоан, Спектрофотометрическое определение микроколичеств галлия в рудах .. 551

П. Г. Зугрэвеску, Определение хлора с помощью электрода Ag—Ag Cl в почвенных вытяжках 553

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

х х х, Выводы совещания на тему: «*Технологическая и экономическая подготовка студентов на факультете промышленной химии*» 555

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. Васильев, Эл. Шишман и И. Бурня, Определение тиоамида α-этилизоникотиновой кислоты 557

Р. Васильев, Г. Анастасеску, Комплексометрическое определение фосфора в глицерофосфатах (Изучение минерализации глицерофосфатов) 558

ХРОНИКА 558

ДОКУМЕНТАЦИЯ 563

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ СООБЩЕНИЯ 570

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 572

А. Величериу, Л. Гавэт и Л. Тинку: **Исследования устойчивости некоторых замещенных *симм*-триазинов, используемых в качестве гербицидов.**

В работе изучалась скорость гидролиза цианурхлорида, с 2,4-дихлоро-6-этиламино-*симм*-триазином а также и с 2-хлоро-4,6-бис-(этиламино)-*симм*-триазином и 2-хлоро-4 этиламино-6-изопропиламино-*симм*-триазином в зависимости от *p*H реакционной среды и температуры. Делаются выводы об изменении гидролиза в зависимости от структуры ядра замещенного *симм*-триазином с помощью графиков скорости гидролиза в водной среде, в среде гидроокиси натрия и в среде серной кислоты *H*/2, *н* и 2*н*.

Rev. Chim. **13**, 9, p. 513
Д. К. 632.954:547.873

М. Матееску, Р. Григореску, А. Херцог, Ф. Ионеску, В. Юрченко и М. Влэдяну: **Получение поливинилбутираля.**

Представлены способы, испытанные в лаборатории, а также рабочая технология, установленная на опытной установке по получению поливинилбутираля. Анализируется влияние различных факторов, посредством которых, для процесса в среде 25%-ной соляной кислоты, можно получить желаемые соотношения функциональных групп. Из сопоставления характеристик полученных бутиралей с указанными в литературе, очевидно, что удалось получить продукты качества соответствующего их специфичному использованию.

Rev. Chim. **13**, 9, p. 523
Д. К. 678.744

В. Глюк и С. Иоан: **Спектрофотометрическое определение микроколичеств галлия в рудах.**

Предлагается метод спектрофотометрического определения галлия в рудах посредством измерения в видимом спектре, экстинкции раствора хлоргалловой кислоты-родамина Б в смеси 1:3 бензол-этилового эфира. Влияние присутствующих интерферирующих примесей исключается восстановлением треххлористым титаном.

Rev. Chim. **13**, 9, p. 551
Д. К. 546.681:545.82

П. Г. Зугрэвеску: **Определение хлора с помощью электрода Ag—Ag Cl в почвенных вытяжках.**

Применение электрохимического метода определения хлора в почвенных вытяжках, позволяет сокращение времени одного определения, которое становится равным одному определению *p*H, а также применение метода без дополнительной подготовки, в случае окрашенных экстрактов.

По сравнению с классическим титриметрическим методом определения хлора в растворах, получается средняя разница в ~5%.

Rev. Chim. **13**, 9, p. 553
Д. К. 631.42:546.13

INHALTSVERZEICHNIS

A. Velniceriu, L. Gavăt und L. Tincu, Studien über die Stabilität einiger als Herbizide verwendeten substituierten *s*-Triazine 513

E. Ionescu, E. Tomescu und E. Nută, Die Herstellung von komplexen binären konzentrierten Düngemitteln. I. Laborversuche zur Herstellung des Düngemittels mit dem Verhältnis N—P = 22—22 517

M. Mateescu, R. Grigorescu, A. Herzog, F. Ionescu, V. Iurcenko und M. Vlădeanu, Die Herstellung des Polyvinyl-Butyrals 523

N. C. Debie und V. Schorr, Moderne Pyrolyseverfahren 528

N. Petrescu, Der Zusammenhang zwischen den Kursen für chemische Technologie und der Projektierungstechnik 539

S. Benari, V. Preda, M. Man und A. Popescu, Misch-Düngemittel mit Spurenelementegehalt 545

LABORATORIUM

V. Glück und S. Ioan, Die spektrophotometrische Bestimmung von Mikromengen Gallium in Erzen 551

P. Gh. Zugrăvescu, Die Bestimmung des Chlors mit Hilfe der Ag-AgCl—Elektrode in Bodenproben 553

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

* * *, Die Schlussfolgerungen der Beratung zum Thema: *Die technologische und wirtschaftliche Vorbereitung der Studenten in den Fakultäten für industrielle Chemie* 555

KURZBERICHTE

R. Vasiliev, El. Sisman und I. Burnea, Die Bestimmung des Thioamids der α-Ethylisonikotinsäure 557

R. Vasiliev, Gr. Anastasescu, Komplexometrische Bestimmung des Phosphors aus Glyzerinphosphaten (Das Studium der Mineralisierung der Glyzerinphosphaten) 558

CHRONIK 558

DOKUMENTIERUNG 563

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 570

BUCHBESPRECHUNGEN 572

A. Velniceriu, L. Gavăt und L. Tincu: **Studien über die Stabilität einiger als Herbizide verwendeten substituierten *s*-Triazine.**

Im Aufsatz wird die Hydrolyse des Cyanurchlorids mit 2,4-Dichlor-6-Äthylamino-*s*-Triazin, sowie des 2-Chlor-4,6-bis-Äthylamino-*s*-Triazins und 2-Chlor-4-Äthylamino-6-Isopropylamino-*s*-Triazins im Verhältnis zum *p*H des Reaktions-Medium und zur Temperatur studiert.

Aus den Diagrammen der Hydrolysegeschwindigkeiten in wässrigem Medium, im Natriumhydroxyd *n*/2, *n* und 2 *n* und Schwefelsäure *n*/2, *n* und 2*n* werden die Schlussfolgerungen über die Hydrolyseschwankungen im Verhältnis zur Struktur des Ringes der substituierten *s*-Triazine gezogen.

Rev. Chim. 13, 9, p. 513
D.K 632.954 : 547.873

M. Mateescu, R. Grigorescu, A. Herzog, F. Ionescu, V. Iurcenko und M. Vlădeanu: **Die Herstellung des Polyvinyl-Butyrals.**

Der Aufsatz enthält eine Darlegung der im Laboratorium erprobten Verfahren wie auch der in Versuchsanlagen entwickelten Arbeitstechnologie zur Herstellung des Polyviniyl-Butyrals. Ferner wird der Einfluss verschiedener Faktoren untersucht durch die in 25%-igem Salzsäure-Medium die erwünschten Verhältnisse der funktionellen Gruppen erzielt werden können. Aus dem Vergleich der Kennziffern der erzielten Butyrale mit den in der Literatur angegebenen, geht hervor, dass Erzeugnisse von entsprechender Qualität für spezifische Anwendungen erzielt werden.

Rev. Chim. 13, 9, p. 523
D.K. 678.744

V. Glück und S. Ioan: **Die spektrophotometrische Bestimmung von Mikromengen Gallium in Erzen.**

Es wird ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung des Galliums in Erzen durch Messen der Extinktion einer Lösung von Chlorgalliumsäure-Rhodamin B in einem Gemisch 1:3 Benzol-Äthyläther im sichtbaren Spektrum vorgeschlagen. Die Anwesenheit der interferierenden Verunreinigungen wird durch Reduktion mit Titantrichlorid ausgeschlossen.

Rev. Chim. 13, 9, p. 551
D.K. 546.681 : 545.82

P. Gh. Zugrăvescu: **Die Bestimmung des Chlors mit Hilfe der Ag-AgCl—Elektrode in Bodenproben.**

Die Anwendung des elektrochemischen Verfahrens zur Bestimmung des Chlors in Bodenproben ermöglicht die Verkürzung der notwendigen Bestimmungsdauer, die der Bestimmungsdauer des *p*H-es gleichkommt, sowie die Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens im Falle von gefärbten Extrakten ohne vorangehende Vorbereitungen.

Gegenüber dem klassischen Titrierverfahren zur Bestimmung des Chlors in Lösungen, wird eine durchschnittliche Differenz von ~ 5% erzielt.

Rev. Chim. 13, 9, p. 553
D.K. 631.42 : 546.13

SOMMAIRE

A. Velniceriu, L. Gavăt et L. Tincu, Études sur la stabilité de certaines *sim*-triasines substituées, utilisées comme herbicides 513
E. Ionescu, E. Tomescu et E. Nuță, L'obtention des engrais binaires complèxes concentrés. I. Essais de laboratoire pour la préparation de l'engrais avec le rapport N−P=22−22..... 517
M. Mateescu, R. Grigorescu, A. Herzog, F. Ionescu, V. Iurcenko et M. Vlădeanu, L'obtention du butyrale polivinilique 523
N. C. Debie et V. Schorr, Procédés modernes de pyrolyse..... 528
N. Petrescu, La liaison entre les cours de technologie chimique et la technique de la projection..... 539
S. Benari, V. Preda, M. Man et A. Popescu, Engrais mixtes avec des microéléments..... 545

LABORATOIRE

V. Glück et S. Ioan, Le dosage spectrophotométrique des microquantités de gallium dans les minérais 551
P. Gh. Zugrăvescu, La détermination du chlore à l'aide de l'électrode Ag − AgCl dans des extraits du sol 553

LE GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

***, Les conclusions du débat sur le thème: «*La préparation technologique et économique des étudiants dans les facultés de chimie industrielle*» 555

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. Vasiliev, El. Şişman et I. Burnea, Le dosage de la thioamide de l'acide α-étylisonicotinique 557
R. Vasiliev et Gr. Anastasescu, Le dosage complexométrique du phosphore des glycérophosphates (L'étude de la minéralisation des glycérophosphates) 558

CHRONIQUE 558
DOCUMENTATION 563
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 570
COMPTES-RENDUS 572

A. Velniceriu, L. Gavăt et L. Tincu: **Études sur la stabilité de certaines *sim*-triasines substituées, utilisées comme herbicides.**

Dans cet ouvrage on étudie la vitesse de hydrolyse du chlorure de cyanuril, avec la 2,4-dichloro-6-étylamino-*sim*-triasine, ainsi qu'avec la 2-chloro-4,6-bis-(étylamino)-*sim*-triasine et la 2-chloro-4-étylamino-6-isopropylamino-*sim*-triasine, en fonction du *p*H moyen de réaction et de la température. À l'aide des graphiques des vitesses de hydrolyse dans un milieu aqueux, dans un milieu d'hydroxyde de sodium *n*/2, *n* et 2 *n* et d'acide sulphurique *n*/2, *n*, et 2 *n* on tire des conclusions sur la variation de la hydrolyse en fonction de la structure du nucléus de la *sim*-triasine substituée.

Rev. Chim. 13, 9, p. 513
C.D. 632.954 : 547.873

M. Mateescu, R. Grigorescu, A. Herzog, F. Ionescu, V. Iurcenko et M. Vlădeanu: **L'obtention du butyrale polyvinilique.**

On présente les procédés essayés au laboratoire ainsi que la technologie mise au point dans l'installation pilote pour l'obtention du butyrale polyvinilique. On analyse l'influence des divers facteurs par lesquels, dans un milieu d'acide chlorhydrique 25%, on peut obtenir les proportions désirées de grouppes fonctionnelles.

De la comparaison des caractéristiques des butyrals obtenus, avec les données de la littérature, il ressort qu'on a réussi d'obtenir des produits de qualité correspondante aux utilisations spécifiques.

Rev. Chim. 13, 9, p. 523
C.D. 678.744

V. Glück et S. Ioan: **Le dosage spectrophotométrique des microquantités de gallium dans les minérais.**

On propose une méthode spectrophotométrique pour déterminer le gallium dans les minérais par mensuration de l'extinction d'une solution d'acide chlorogallique-rhodamine B dans un mélange 1 : 3 benzène-éther éthylique dans le spectre visible. La présence des impuretés qui interfèrent est annullée par réduction au trichlorure de titan.

Rev. Chim. 13, 9, p. 551
C.D. 546.681 : 545.82

P. Gh. Zugrăvescu: **La détermination du chlore à l'aide de l'électrode Ag-AgCl dans des extraits du sol.**

L'application de la méthode électrochimique de détermination du chlore dans les extraits du sol permet la diminution du temps nécessaire à une détermination, qui devient égal à une détermination de *p*H, ainsi que la possibilité d'appliquer la méthode au cas des extraits colorés, sans préparations supplémentaires.

Par rapport à la méthode classique titrimétrique de détermination du chlore dans les solutions, on obtient une différence moyenne de ~5%.

Rev. Chim. 13, 9, p. 553
C.D. 631.42 : 546.13

CONTENTS

A. Velniceriu, L. Gavăt and L. Tincu, A study concerning the stability of some substituted *sim*-triazines, used as herbicides 513

E. Ionescu, E. Tomescu and E. Nuță, The obtention of binary complex concentrated fertilizers. I. Laboratory experiments of preparing the fertilizer with the ratio N−P=22−22 517

M. Mateescu, R. Grigorescu, A. Herzog, F. Ionescu, V. Iurcenko and M. Vlădeanu, The obtention of polyvinylbutyral..... 523

N. C. Debie and V. Schorr, Modern pyrolysis techniques 528

N. Petrescu, The connection between the chemical technology courses and the designing technique.... 539

S. Benari, V. Preda, M. Man and A. Popescu, Mixed micro-element containing fertilizers.. 545

LABORATORY

V. Glück and S. Ioan, The spectrophotometric determination of microquantities of gallium in ores 551

P. Gh. Zugrăvescu, Chlorine determination by means of the Ag-AgCl electrode in soil extract.. 553

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

***, The conclusions of the conference on *The technological and economic training of students in the industrial chemistry faculties* 555

BRIEF REPORTS

R. Vasiliev, El. Șișman and I. Burnea. The determination of the thioamide of the α-ethylisonicotinic acid 557

R. Vasiliev and Gr. Anastasescu, The complexometric determination of phosphorus in glycerophosphates (The study of the mineralization of glycerophosphates) 558

CHRONICLE 558

DOCUMENTATION 563

ECONOMICAL INFORMATIONS 570

BOOK-REVIEWS 572

A. Velniceriu, L. Gavăt and L. Tincu: **A study concerning the stability of some substituted *sim*-triazines used as herbicides.**

This paper studies the hydrolysis speed of cyanuril chloride with 2,4-dichlor-6-ethylamino-*sim*-triazine as well as of the 2-chloro-4,6-bis-(ethylamino)-*sim*-triazine and 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-*sim*-triazine depending on the *p*H of the reaction medium and temperature. From the graphs of the hydrolysis speeds in aqueous medium, in sodium hydroxide $n/2$, n and $2n$ and in sulphuric acid $n/2$, n and $2n$ some conclusions are drawn concerning the variation of hydrolysis according to the structure of the substituted *sim*-triazine nucleus.

Rev. Chim. 13, 9, p. 513
D.C. 632.954 : 547.873

M. Mateescu, E. Grigorescu, A. Herzog, F. Ionescu, V. Iurcenko and M. Vlădeanu: **The obtention of polyvinylbutyral.**

A description is given of the techniques tested in laboratory as well as of the technology elaborated by the pilot plant for obtaining the polyvinylbutyral. The influence of different factors is analysed by which in a 25% hydrochloric acid medium the desired proportions of functional groups can be obtained.

It is concluded from comparing the characteristics of the butyrals obtained and those shown in the literature, that the formers meet the requirements of their specific uses.

Rev. Chim. 13, 9, p. 523
D.C. 678.744

V. Glück and S. Ioan: **The spectrophotometric determination of gallium microquantities in ores.**

A spectrophotometric method is suggested for the determination of gallium in ores by measuring the extinction of a solution of chlorogallic acid — rhodamine B in a 1:3 benzene-ethyl ether mixture, in the visible spectrum. The presence of interfering impurities is avoided by reduction with titanium trichloride.

Rev. Chim. 13, 9, p. 551
D.C. 546.681 : 545.82

P. Gh. Zugrăvescu: **The determination of chlorine by means of the Ag-AgCl electrode in soil extracts.**

The application of the electrochemical method for the determination of chlorine in soil extracts, allows the reduction of the time required for a determination, which becomes equal to a *p*H determination and the possibility of applying this method to the case of colored extracts too, without additional preparations.

An average difference of ~5% is obtained as compared to the classic titrimetric determination method of chlorine in solutions.

Rev. Chim. 13, 9, p.
D.C. 631.42 : 546.13

ZLATNA

Uzina chimico-metalurgică

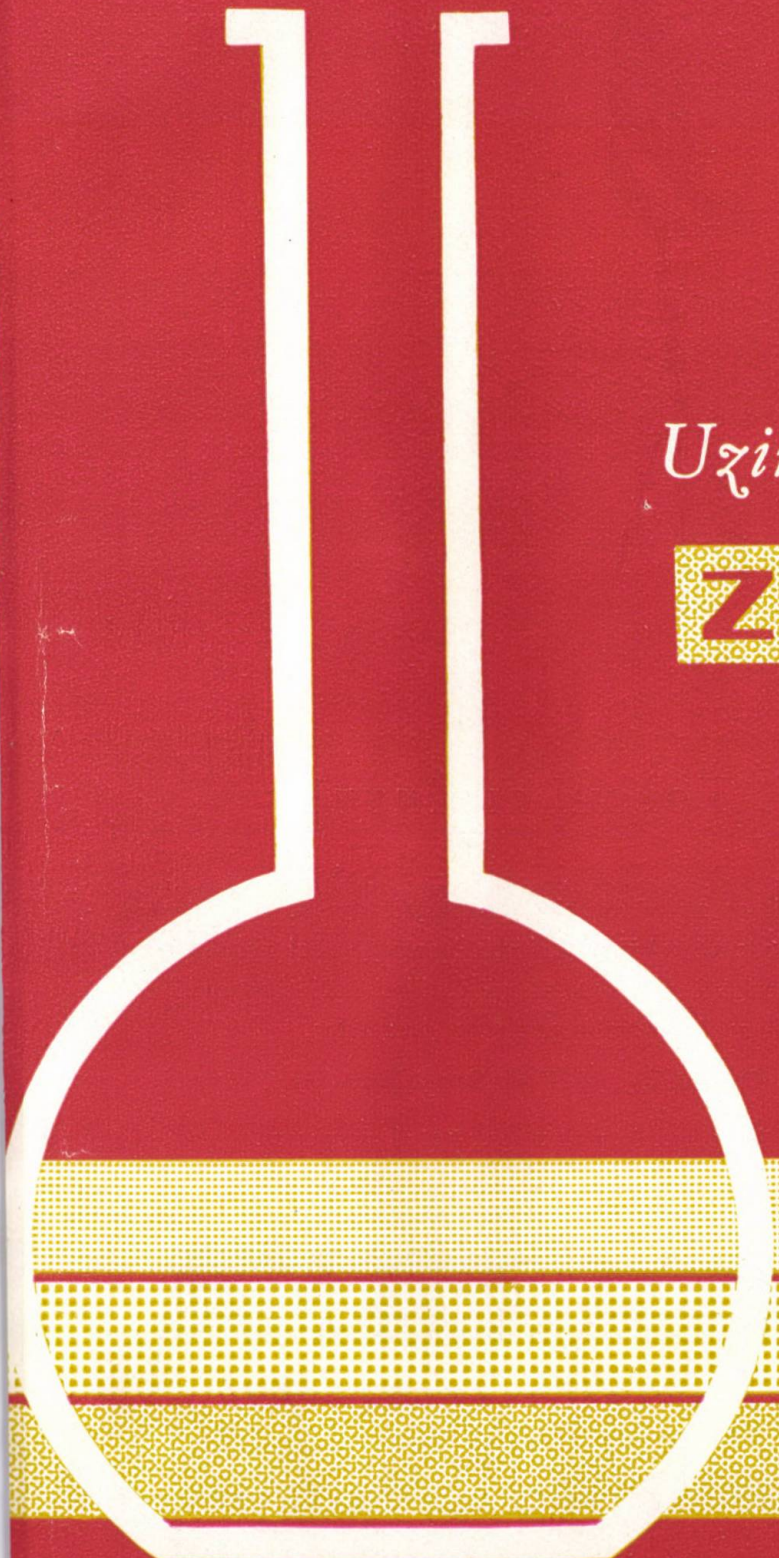
zlatna

produce

Azotat de argint chimic pur

Etilxantogenat de sodiu

Sulfat de cupru cristalizat



Torsul cu fusul

a fost înlocuit cu multe decenii în urmă prin maşini mai raţionale. În filatura modernă tehnica şi chimia lucrează astăzi mînă în mînă. Chimiştii şi inginerii noştri elaborează auxiliari textili economici care influenţează în mod favorabil producţia şi calitatea.

Ostendol 1677 şi Smotilon DS

s-au afirmat în practică pentru gresaıe şi preparare.

FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE • KARL-MARX-STADT / REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

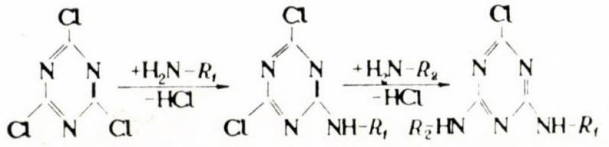
AKADÉMIAI KÖNYVTÁR

COMPORTAREA UNOR SIM-TRIAZINE SUBSTITUITE ÎN LEGĂTURĂ CU SINTEZA DE IERBICIDE AMINO-TRIAZINICE

IF-14/63

A. Velniceriu, Lucia Gavăt și Lucia Tincu

Metoda generală pentru obținerea sim-triazinelor substituite constă în reacția clorurii de cianuril cu alchil-aminele respective în mediu de solvenți, cum ar fi acetonă sau dioxan, la temperaturi cuprinse în intervalul 0—15°C și în prezența unor cantități de alcalii necesare pentru neutralizarea acidului clorhidric rezultat din reacție [1]. De asemenea, se preconizează ca mediu de reacție și apa, condensarea efectuîndu-se în faza eterogenă [2]. În acest din urmă caz, clorura de cianuril în suspensie apoasă reacționează treptat cu alchil-aminele respective; pentru ușurința reacției se recomandă și un mic adaos de agenți activi de suprafață, în vederea îmbunătățirii contactului dintre reactanți prin micșorarea tensiunii superficiale a mediului:



Dintre compușii disubstituiți, cea mai mare importanță din punctul de vedere al acțiunii ierbicide o au 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazina (Simazin) și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazina (Atrazin). Ca intermediar, în ambele cazuri apare 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazina.

Cunoașterea stabilității chimice a compușilor care intervin în reacția clorurii de cianuril cu alchil-aminele respective este de cea mai mare importanță pentru determinarea parametrilor optimi în desfășurarea reacției.

Singurele studii parțiale în acest sens sînt cele referitoare la clorura de cianuril și o altă sim-triazină substituită, 2,4-diclor-6-*o*-cloranilino-*s*-triazina(Dyren) [3], pentru care se dau curbele de hidroliză în mediu de NaOH 1 *n*, HCl 1 *n* și apă la reflux. În cazul clorurii de cianuril, aceste curbe sînt date și pentru temperaturile de 15, 25 și 50°C.

În continuare se prezintă rezultatele obținute în ceea ce privește stabilitatea 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazinei, 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazinei și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazinei, comparată cu stabilitatea corespunzătoare a clorurii de cianuril în apă și în prezența NaOH 0,5 *n*, 1 *n*, 2 *n* și H_2SO_4 0,5 *n*, 1 *n* și 2 *n*. Pentru studiul propus, sim-triazinele respective s-au obținut în laborator după reacția generală în mediu apos, considerîndu-se drept criteriu suficient de puritate punctul de topire respectiv, care în toate cazurile a fost cel indicat de literatura de specialitate. Pentru a elimina erori provenite din insuficienta stabilitate în timp, determinările au fost efectuate asupra substanțelor proaspăt obținute și recristalizate corespunzător.

Deoarece substanțele sînt insolubile în apă, cantitatea luată în lucru a fost inițial dizolvată în dioxan p.a. S-a lucrat cu probe de 0,2 g substanță, dizolvîndu-se în 20 ml dioxan p.a. și adăugîndu-se 40 ml reactiv; clorul s-a titrat potențiometric cu $AgNO_3$ 0,1 *n*, cu electrod de Ag și calomel [4].

La hidroliza în alcalii, clorura de cianuril (fig. 1) pune în libertate cei trei atomi de clor. Hidroliza

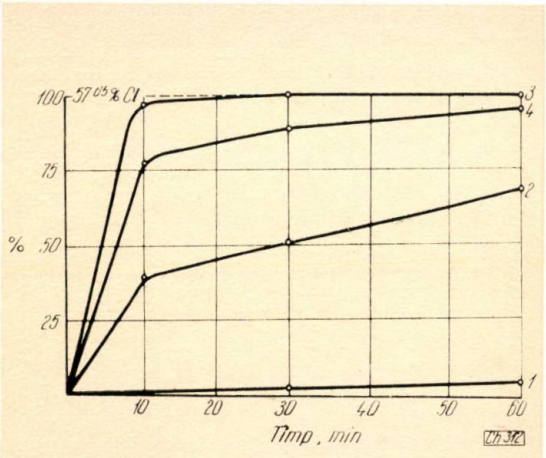


Fig. 1. Variația gradului de hidroliză a clorurii de cianuril în funcție de timp:

1 — temperatura de 0°C cu apă; *2* — temperatura de 25°C cu apă; *3* — refluxare cu apă: H_2SO_4 0,5 *n*; 1 *n* și 2 *n*; NaOH 0,5 *n*; 1 *n* și 2 *n*; *4* — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 0,5 *n*; 1 *n* și 2 *n*; NaOH 0,5 *n*; 1 *n* și 2 *n* (curbă medie rezultată din comasarea curbelor caracteristice individuale).

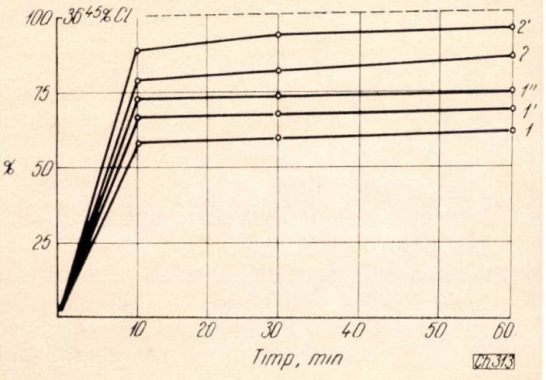


Fig. 2. Variația gradului de hidroliză alcalină a 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazinei în funcție de timp:

1 — temperatura de 25°C cu NaOH 0,5 *n*; *1'* — temperatura de 25°C cu NaOH 1 *n*; *1''* — temperatura de 25°C cu NaOH 2 *n*; *2* — refluxare cu NaOH 0,5 *n*; *2'* — refluxare cu NaOH 1 *n* și 2 *n*.

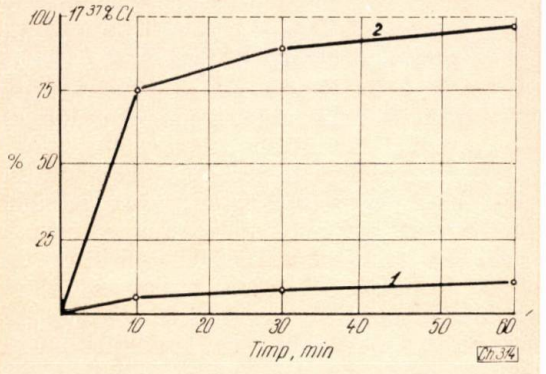


Fig. 3. Variația gradului de hidroliză alcalină a 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazinei în funcție de timp:

1 — temperatura de 25°C cu NaOH 0,5 *n*, 1 *n* și 2 *n*; *2* — refluxare cu NaOH 0,5 *n*, 1 *n* și 2 *n* (curbă medie rezultată din comasarea curbelor caracteristice).

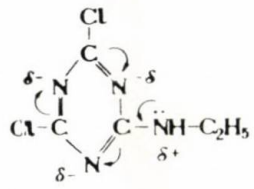
este de peste 90% după 10 min și totală după 30 min, la concentrația de 1 *n* și 2 *n* și la reflux. La hidroliza în alcalii, 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazina (fig. 2) pune în libertate mai ușor doi atomi de clor din moleculă, dar hidroliza nu este totală după fierbere la reflux timp de 60 min. Scindarea crește cu concentrația ionilor OH astfel că la 2 *n* scindarea este aproape cantitativă. Totuși, la temperatura de 25°C, chiar numai după 10 min, peste 70% din clorul existent hidrolizează în moleculă, dar nici după o oră de reacție nu se eliberează tot clorul existent în moleculă. De asemenea, 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazina și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazina pun în libertate atomul de clor aproape total după o fierbere la reflux timp de 60 min. La temperatura de 25°C, chiar după un timp de 60 min nu se pune în libertate decît 10% din clorul conținut în substanță (fig. 3 și 4). La hidroliza cu NaOH 2 *n*, hidroliza este îngreuiată din cauza tendinței de separare a soluțiilor în două straturi: dioxan și NaOH, ceea ce se observă în general la 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazină și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazină, reacția fiind incompletă din cauza eterogenității mediului.

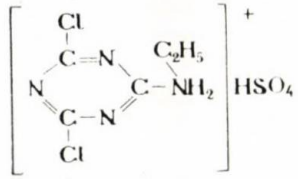
La hidroliza în mediu apos, atomii de clor din clorura de cianuril (fig. 1), după fierberea sub reflux timp de 30 min, hidrolizează complet. Pentru determinarea reactivității atomilor de clor din clorura de cianuril, s-au reprodus condițiile de lucru la 0°C după P. F. Kane și K. G. Gillespie [3], lucrîndu-se cu un amestec de dioxan și apă. În aceste condiții, hidroliza clorurii de cianuril nu se produce (eventualele urme de clorură de sodiu din ierbicidele aminotriazinice se pot determina pe această cale). La temperatura de 25°C hidrolizează 75% din clorul existent în moleculă după un timp de reacție de 60 min. 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazina în mediu apos nu prezintă hidroliză. La reflux, după 60 min, hidroliza este abia perceptibilă. Același fenomen se observă și la 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazină și 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamină-*s*-triazină.

La hidroliza acidă, clorura de cianuril pune în libertate cei trei atomi de clor după fierbere la reflux timp de 30 min și peste 95% din clorul total la temperatura de 25°C, după timpul de reacție de 10 min (fig. 1). 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazina, 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazina și 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazina (fig. 5, 6, 7) pun în libertate toți atomii de clor după fierberea la reflux timp de 60 min, și numai 10% din clorul existent în moleculă la temperatura de 25°C. Temperaturile de reflux au fost cuprinse în toate cazurile în intervalul 87—90°C.

Din lucrările efectuate se pot trage concluzii asupra influenței vitezei de hidroliză în funcție de structura nucleului *s*-triazinic substituit. În general se constată că vitezele de hidroliză sînt favorizate de creșterea temperaturii, și anume această influență se remarcă în special la substituirea nucleului *s*-triazinic. Astfel, această influență este practic neglijabilă la clorura de cianuril, unde nu există substituenți, molecula inițială fiind simetrică. La 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazină, prezența radicalului etilamino împiedică scindarea totală a celui de-al doilea atom de

clor (corespunzător la 36 și 45% clor). Această împiedicare este cu atît mai mare, cu cît *p*H-ul mediului de reacție este mai mic. În mediu neutru, din cauza absenței ionilor OH^- și H^+, hidroliza este neglijabilă. Introducerea a încă unui substituent identic în molecula sim-triazinei duce la o mărire a inhibiției hidrolizei în mediu alcalin. În mediu neutru și acid, această inhibiție nu variază sensibil față de derivatul monosubstituit (2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazina). Introducerea unui al doilea substituent (izopropilamino) are un efect similar ca în cazul a două grupe amino. Aceste comportări ale derivaților sim-triazinici se pot explica pe baza considerării structurii electronice a acestora. Deși atomii de clor au un efect inductiv ($-I$) puternic și un efect de conjugare ($+E$) apreciabil, substituția simetrică a sim-triazinei cu atomii de clor (ca în clorura de cianuril) nu provoacă perturbări în repartiția electronilor în molecula sim-triazinei. Ca atare, atomii de clor respectivi au o reactivitate cel puțin normală, ceea ce este confirmat de faptul că hidroliza atomilor de clor se produce relativ rapid chiar în mediu apos. Introducerea progresivă în urma hidrolizei a grupărilor OH^- nu afectează apreciabil continuarea hidrolizei celorlalți atomi de clor, deoarece gruparea OH^- are, de asemenea, efecte similare cu ale atomului de clor. Prin introducerea radicalului etilamino, avînd efect inductiv ($-I$) și mai ales efect de conjugare ($+E$) puternic, în molecula sim-triazinei se produce o creștere a densității de electroni în pozițiile *1* învecinate, avînd ca urmare o scădere a reactivității în pozițiile *2*. Acest efect, după cum se știe, este mult mai mare la atomul de azot substituit în comparație cu atomul de clor. Concurența celor două efecte de orientare duce la predominarea efectului de orientare a substituentului etilamino.





Din aceste motive, hidroliza la rece a clorului în 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazină este în general întîrziată, fiind favorizată numai de creșterea temperaturii și mai ales de concentrația alcaliilor. În mediu acid, această întîrziere este mai puternică datorită faptului că dispare efectul de conjugare ($+E$) al bazei libere din grupa etilamino, prin formarea sărurilor respective. Datorită sarcinii ionice pozitive, apare efectul inductiv ($-I$) puternic al acestuia, avînd ca urmare o dezactivare mai accentuată în pozițiile *2*.

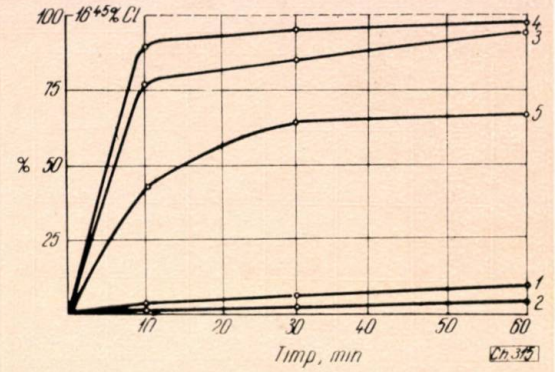


Fig. 4. Variația gradului de hidroliză alcalină a 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazinei în funcție de timp:

1 — temperatura de 25°C cu NaOH 0,5 *n* și 1 *n*; *2* — temperatura de 25°C cu NaOH 2 *n*; *3* — refluxare cu NaOH 0,5 *n*; *4* — refluxare cu NaOH 1 *n*; *5* — refluxare cu NaOH 2 *n*.

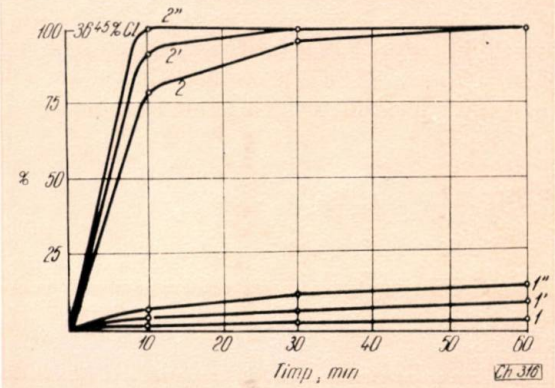


Fig. 5. Variația gradului de hidroliză acidă a 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazinei în funcție de timp:

1 — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 0,5 *n*; *1'* — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 1 *n*; *1''* — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 2 *n*; *2* — refluxare cu H_2SO_4 0,5 *n*; *2'* — refluxare cu H_2SO_4 1 *n*; *2''* — refluxare cu H_2SO_4 2 *n*.

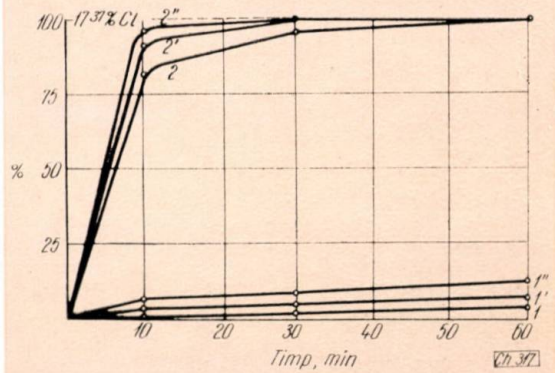


Fig. 6. Variația gradului de hidroliză acidă a 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazinei în funcție de timp:

1 — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 0,5 *n*; *1'* — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 1 *n*; *1''* — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 2 *n*; *2* — refluxare cu H_2SO_4 0,5 *n*; *2'* — refluxare cu H_2SO_4 1 *n*; *2''* — refluxare cu H_2SO_4 2 *n*.

Scindarea rapidă a atomilor de clor se datorește faptului că grupa etilamino este scindată în aceste condiții. O scindare similară este descrisă pentru

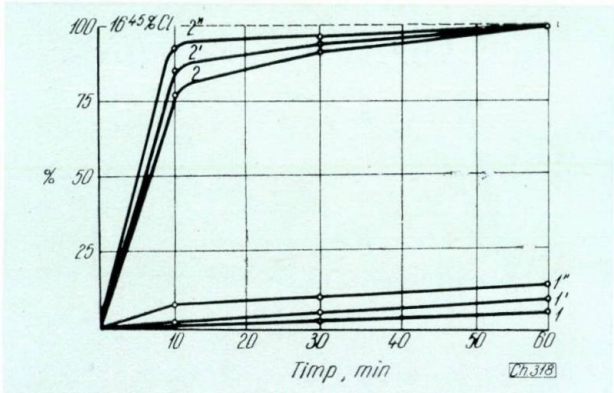


Fig. 7. Variația gradului de hidroliză acidă a 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazinei în funcție de timp:

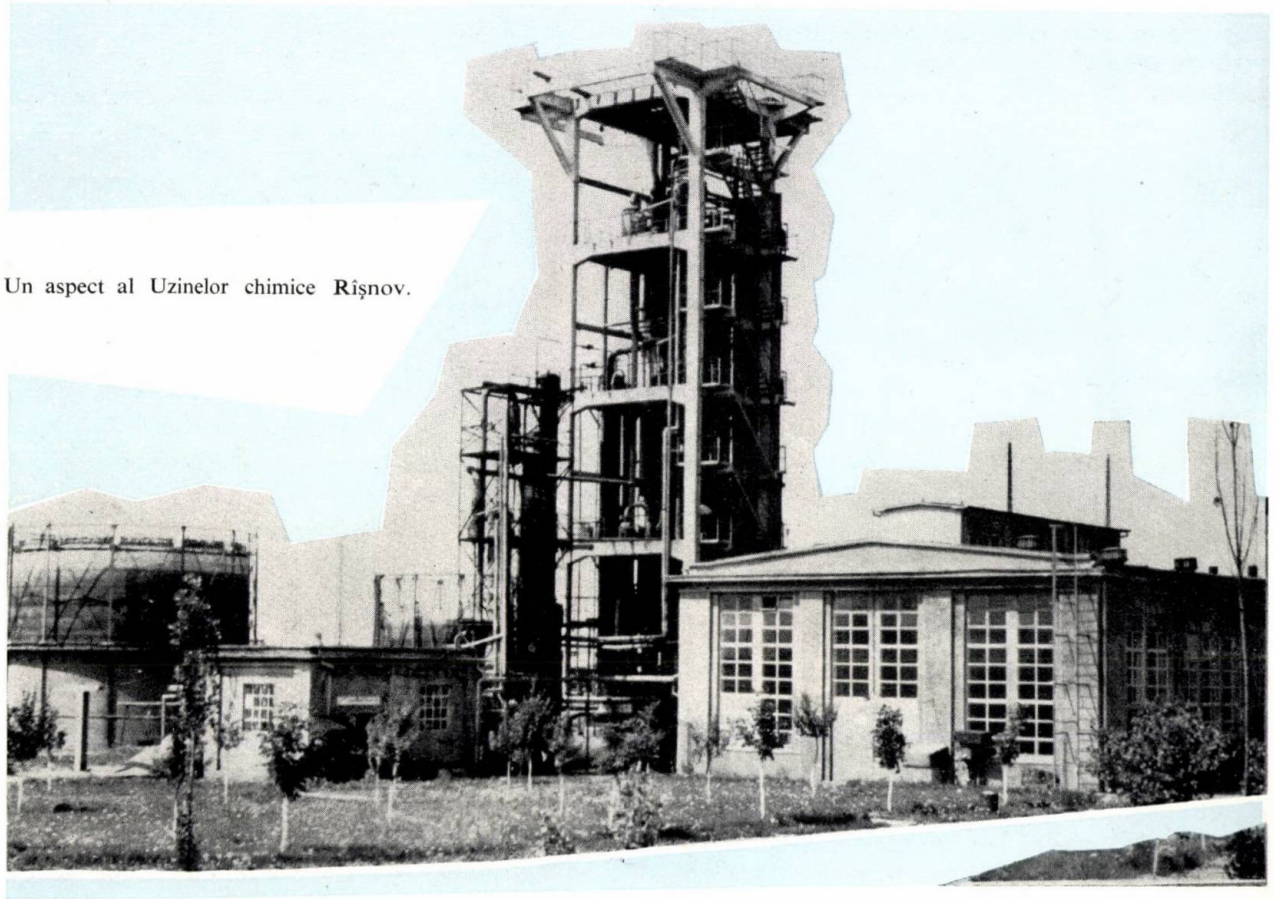
1 — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 0,5 *n*; *1'* — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 1 *n*; *1''* — temperatura de 25°C cu H_2SO_4 2 *n*; *2* — refluxare cu H_2SO_4 0,5 *n*; *2'* — refluxare cu H_2SO_4 1 *n*; *2''* — refluxare cu H_2SO_4 2 *n*.

o-cloranilină din 2,4-diclor-6-*o*-cloranilino-*s*-triazină (Dyren) [3]. În cazul 2-clor-4,6-bis-etilamino-*s*-triazinei, prezența a doi radicali etilamino în molecula sim-triazinei atrage după sine o dezactivare mai puternică în poziția *2* decît în derivatul monosubstituit, avînd ca urmare o creștere mai accentuată a lipsei de reactivitate în această poziție. Acest fapt existent în mediu neutru apos este confirmat de inhibiția hidrolizei la 25°C care este mai mare decît la 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazină în mediu alcalin. În mediu acid, această inhibiție este comparabilă cu cea a 2,4-diclor-6-etilamino-*s*-triazinei, prin apariția sarcinilor puternic pozitive la ambele grupări aminice. Aceleași considerații sînt valabile și în cazul 2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazinei.

Considerațiile enumerate privind stabilitatea derivaților alchilamino-sim-triazinei au o deosebită importanță pentru urmărirea sintezelor sim-triazinelor substituite cu activitate ierbicidă. De asemenea, luarea în considerație a acestor comportări este determinantă pentru calitatea produselor active respective fabricate.

Bibliografie

1. Thurston, J., Dudley, J. și alții. În: Journ. Am. Chem. Soc. **6**, nr. 7, iulie 1951, p. 2 981.
2. Melnikov, N. N., Kukalenko, S. S. și alții. Brevet U.R.S.S. 129769/1960; C.A. **55**, 1961, 4551 *h*.
3. Kane, P. F. și Gail Gillespie, K. În: Journ. Agr. and Food Chem. **8**, nr. 1, ian. 1960, p. 29.
4. Velniceriu, A. și Gavăt, L. În: Rev. Chim. **10**, nr. 10, oct. 1959, p. 582.



Un aspect al Uzinelor chimice Rîșnov.

Leferditva
Tf 1503/63

E. Ionescu, Eugenia Tomescu și Ernestina Nută

Obținerea îngrășămintelor complexe binare concentrate

Încercări de laborator pentru prepararea îngrășămîntului cu raportul N:P=22:22

Mărirea producției agricole prevăzută în Directivele Congresului al III-lea al P.M.R. se va realiza, printre altele, prin intensificarea folosirii îngrășămintelor chimice.

La aplicarea unor cantități mari de îngrășăminte, o bună parte din cheltuieli se datorește transportului, depozitării și încorporării acestora; aceasta explică tendința măririi concentrației în substanțe active a îngrășămintelor care se vor produce în viitor în țara noastră.

Anumite necesități agronomice — ca aplicarea simultană a mai multor elemente nutritive și folosirea formelor de P_2O_5 solubile în apă — au dus la necesitatea producerii îngrășămintelor complexe binare (N, P) și ternare (N, P, K), cu cel puțin 40, respectiv 60% conținut de substanțe active și cu forme de P_2O_5 solubile în apă în proporție de cel puțin 70% din P_2O_5 total.

Unul dintre tipurile de îngrășăminte complexe binare necesare agriculturii este cel cu raportul N:P = 22:22, a cărui tehnologie s-a studiat la ICECHIM în anul 1960 în fază de laborator, stabilindu-se un procedeu care se verifică experimental în cursul acestui an la unul dintre combinatele de îngrășăminte cu azot.

★

Îngrășămintele complexe binare (N, P) cu conținut de fosfor solubil în apă se pot obține prin două procedee generale:

a) Amestecarea fosfaților de amoniu cu îngrășăminte cu azot.

b) Descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic, urmată de eliminarea sau blocarea parțială a ionului de Ca în exces și de neutralizarea prin amonizare a soluțiilor la un *p*H dat.

În primul caz sînt necesare obținerea prealabilă a acidului fosforic, amonizarea acestuia și amestecarea lui cu azotat de amoniu — obținut la rîndul său din acid azotic și amoniac într-o instalație separată.

Produsele cu raportul N:P = 1:1 pot atinge concentrația de 24% N și 24% P_2O_5, cu P_2O_5 aproape total solubil în apă.

În al doilea caz, descompunerea fosfaților la acid fosforic sau fosfat monocalcic se poate face direct cu acidul azotic. Pentru a obține forme de P_2O_5 parțial solubile în apă, se poate bloca ionul de Ca sub formă de sulfat, prin adaos de acid sulfuric sau sulfat de amoniu, sau se poate elimina parțial, cristalizîndu-se prin răcire, o parte din azotatul de calciu existent în soluție. După separarea acestuia, soluțiile se neutralizează cu amoniac. Prin aceste metode se obțin produse cu raportul N:P $\geqslant$ 1:1, în care P_2O_5 este solubil în apă numai în proporție de maximum 50%.

O poziție intermediară între cele două metode o au procedeele care folosesc la descompunerea fosfaților naturali amestecuri de acid azotic și fosforic, prin care se pot obține raporturi mai variate între N și P și o proporție mărită de P_2O_5 solubil în apă.

Ținînd seamă de faptul că metoda de amestec a fosfaților de amoniu cu azotat prezintă dificultăți economice și tehnice legate de obținerea prealabilă a acidului fosforic și investiții suplimentare pentru fabrica de azotat de amoniu, că metoda cu separare prin cristalizare a azotatului de calciu prezintă dificultăți la faza de cristalizare (se produc concomitent cantități apreciabile de azotat de calciu higroscopic și greu valorificabil), că procedeul fosfonitric necesită o producție separată de acid fosforic, s-au eliminat

aceste procedee de la început. S-a luat în considerație, deci, procedeul sulfonitric, cu blocarea parțială a ionului de Ca, care prezintă următoarele avantaje:

— dă posibilitatea separării unei cantități variabile din ionii de calciu, cu obținerea unei proporții variabile de P_2O_5 solubil în apă;

— asigură continuitatea procesului în toate fazele;

— necesită o instalație care se poate folosi și la fabricarea acidului fosforic de extracție;

— necesită ca acid suplimentar acidul sulfuric, a cărui fabricație este în plină dezvoltare în țara noastră.

Pentru obținerea concentrației maxime de elemente nutritive, este necesar ca sulfatul de calciu precipitat să se îndepărteze din amestec înainte de amonizare. De asemenea, pentru obținerea unui raport 1:1 între N și P, este necesar să se înlocuiască parte din acidul azotic necesar pentru descompunerea cu acid sulfuric. Cu aceste modificări, tehnologia prezentată în această lucrare, deși se poate considera ca făcînd parte din procedeul sulfonitric, este diferită de tehnologiile studiate și aplicate actualmente în alte țări.

Lucrări experimentale

Materia primă fosfatică, folosită în cercetare, a fost concentratul de apatită din Kola și roca fosfatică din R. D. Vietnam, cu compoziția chimică și granulometrică indicată în tabela 1.

Celelalte materii prime folosite au fost acidul azotic 50%, acidul sulfuric 50% și amoniacul gaz.

Fazele de fabricație la procedeul sulfonitric sînt următoarele:

a) Descompunerea fosfatului cu amestec de acid azotic și sulfuric.

b) Neutralizarea acidului fosforic și a excesului de acid azotic cu amoniac gaz.

c) Concentrarea suspensiei obținute prin amonizare.

d) Amestecarea pulpei amonizate concentrate cu o parte din produsul finit (retur), concomitent cu granularea.

e) Uscarea produsului.

f) Răcirea produsului.

g) Sortarea granulometrică a produsului.

Tabela 1

COMPOZIȚIA MATERIEI PRIME FOSFATICE

Component, %	Concentrat de apatită din Kola	Rocă fosfatică din R. D. Vietnam
P_2O_5	39,05	34,35
CaO	50,48	44,94
SiO_2	1,88	12,83
MgO	0,68	0,30
Fe_2O_3	0,81	1,80
Al_2O_3	0,90	2,24
F	3,15	2,97
CO_2	—	0,64
PC	0,1	2,69
+ 0,15 mm	15	1,5

În cazul fabricării unor îngrășăminte complexe ternare după această schemă, concentrarea suspensiei se elimină, înlocuindu-se cu amestecarea pulpei cu sare potasică, prin care se reduce umiditatea acesteia.

Proporția de acid sulfuric din amestecul sulfonitric este hotărîtoare pentru proporția de P_2O_5 solubil în apă în produs.

Obținerea concentrațiilor înalte în substanțe nutritive nu este posibilă atîta timp cît se păstrează sulfatul de calciu în produs. În acest caz, concentrația produsului binar poate atinge numai 27% substanță nutritivă, iar a celui ternar numai 33% substanță nutritivă. De aceea, în varianta cercetată s-a introdus faza de filtrare a ghipsului. În rest, schema de fabricație s-a păstrat neschimbată.

a) *Descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic*

Reacția principală la descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic se poate prezenta prin ecuația:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 20HNO_3 \rightarrow 6H_3PO_4 + 10Ca(NO_3)_2 + 2HF \quad (1)$$

sau:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 14HNO_3 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 + 7Ca(NO_3)_2 + 2HF \quad (2)$$

cu obținerea unor soluții de azotat de calciu și acid fosforic, respectiv fosfat monocalcic. În afara acestora,

Tabela 2

DESCOMPUNEREA FOSFAȚILOR NATURALI CU ACID AZOTIC

Nr. probei	Rația de acid azotic, g	Durata agitării, min	Proporția față de stoechiometrie după reacția (1)	Proporția față de stoechiometrie după reacția (2)	Concentrația în P_2O_5 a suspensiei, %	Gradul de descompunere, %
Concentrat de apatită din Kola						
1	83	120	0,69	1,00	11,41	82,0
2	87	120	0,72	1,05	11,23	83,1
3	91	120	0,76	1,10	12,54	86,2
4	95	120	0,79	1,15	11,91	89,2
5	99,5	120	0,83	1,20	12,50	92,8
6	103,5	120	0,86	1,25	12,38	94,6
7	108	120	0,90	1,30	12,42	98,0
8	108	90	0,90	1,30	12,20	96,2
9	108	60	0,90	1,30	11,92	95,8
10	108	30	0,90	1,30	11,63	93,8
Rocă fosfatică din R. D. Vietnam						
11	91	120	0,80	1,20	11,94	87,1
12	97	120	0,85	1,28	11,92	90,2
13	103	120	0,90	1,35	11,60	96,6
14	108	120	0,95	1,42	11,55	97,6
15	113	120	1,00	1,49	11,48	98,4

impuritățile din fosfații naturali sînt trecute în azotații corespunzători.

Acidul fluorhidric reacționează cu SiO_2 din materiile prime fosfatice, cu formare de H_2SiF_6, conform ecuației:

$$6HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O. \quad (3)$$

Rația de acid azotic teoretic necesară pentru descompunerea după reacția (1) a 100 g de concentrat de apatită din Kola sau rocă fosfatică din R. D. Vietnam, cu compoziția arătată, este de 120 g, respectiv 113 g; în cazul descompunerii după reacția (2), rațiile de acid azotic vor fi de 83 g, respectiv 76 g.

Deoarece temperatura de lucru nu poate fi ridicată peste 50—55°C, din cauza pierderilor de acid azotic și a intensificării coroziunii aparaturii metalice, în încercările de descompunere efectuate s-au variat numai rațiile de acid azotic (de concentrație 50%) și timpul de reacție.

Descompunerea fosfaților s-a făcut într-un balon de sticlă prevăzut cu agitator, mărind temperatura acidului azotic la 55°C, pe baza căldurii de reacție. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 2 și figura 1.

Se constată din aceste date că o durată a reacției de două ore este suficientă pentru ambele materii prime. Descompunerea se obține total cu o cantitate de acid azotic mai mică decît cea stoechiometrică pentru reacția (1). Cantitatea de azot total în produs, egală cu aceea a P_2O_5, trebuie să corespundă azotatului de amoniu și fosfatului monoamoniacal. De aici se poate deduce raportul gravimetric necesar între N_{nitric} și P_2O_5 în produs, de 1:2,2, și deci și un raport anumit între acidul azotic și roca fosfatică intrate în proces. Acest raport este mai mic decît acela stabilit ca optim în încercările menționate.

De aceea, pentru a păstra rația optimă de acid total la descompunere și pentru a avea raportul

Tabela 3

DESCOMPUNEREA FOSFAȚILOR NATURALI CU AMESTEC SULFONITRIC

Nr. probei	Materia primă	Rația de acid, g		Substituirea HNO_3 cu H_2SO_4, %	Randament la descompunere, %		Raport N:P în pulpă
		azotic	sulfuric		P_2O_5	HNO_3	
1	Apatită din Kola	75,3	27,2	30	97,5	98	1:2,3
2	Apatită din Kola	67,8	33,1	37	88,9	95,8	1:2,4
3	Apatită din Kola	64,0	36,0	41	89,5	96,0	1:2,6
4	Apatită din Kola	60,2	38,9	45	88,7	96,5	1:2,7
5	Rocă din R.D. Vietnam	71,0	25,6	30	95,5	97,2	1:2,15

necesar între N_{nitric} și P_2O_5 în pulpă, pentru obținerea unui produs finit cu N:P = 1:1, s-au efectuat încercări de descompunere cu un amestec de acid azotic și sulfuric în proporții variabile, care însumează o aciditate echivalentă rației optime de acid azotic (108).

Rezultatele acestor încercări sînt prezentate în tabela 3.

Din datele prezentate în tabela 3 rezultă că substituirea a 30% din rația de acid azotic prin acid sulfuric nu modifică randamentele de descompunere pentru ambele materii prime fosfatice. În schimb, cu mărirea proporției de acid sulfuric, randamentele de descompunere se modifică brusc, probabil datorită formării de pelicule impermeabile de sulfat de calciu pe granulele de apatită. Tot în această tabelă se pun în evidență pierderile de acid azotic la faza de descompunere, care sînt de 2% pentru apatita din Kola și 3% pentru fosfatul din R. D. Vietnam, în cazul rației optime de acid sulfonitric.

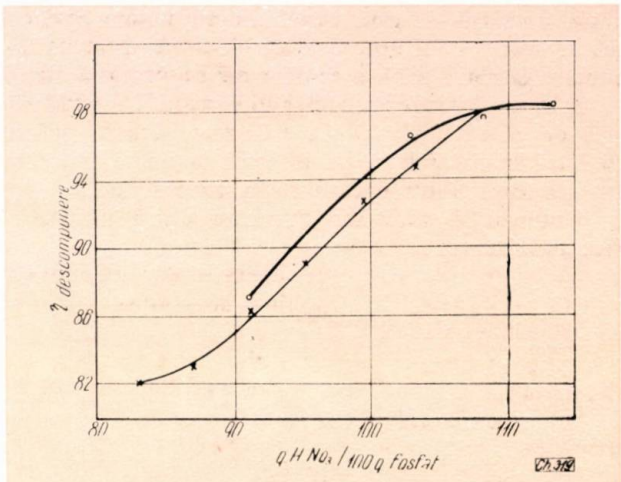


Fig. 1. Variația randamentului de descompunere cu rația de acid azotic:
· — · — · — · fosfat din R.D. Vietnam: x — — — x apatită din Kola.

Reacția de descompunere poate fi formulată în acest caz prin ecuația:

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 12HNO_3 + 2{,}8H_2SO_4 + 0{,}33SiO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 6Ca(NO_3)_2 + 3{,}6H_3PO_4 + 1{,}2Ca(H_2PO_4)_2 + \quad (4)$$
$$+ 2{,}8CaSO_4 + 0{,}33H_2SiF_6 + 0{,}67H_2O.$$

b) *Separarea ionului de Ca în exces*

Separarea ionului de Ca din pulpa rezultată la descompunere s-a efectuat prin adaosuri de acid sulfuric, astfel alese ca în pulpă să rămînă o proporție de ioni de Ca necesară trecerii în fosfat dicalcic, solubil în citrat, a maximum 30% din P_2O_5 total, conform reacției:

$$6Ca(NO_3)_2 + 3{,}6H_3PO_4 + 1{,}2Ca(H_2PO_4)_2 + 2{,}8CaSO_4 +$$
$$+ 0{,}33H_2SiF_6 + 0{,}67H_2O + 5{,}4H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 1{,}8Ca(NO_3)_2 + 8{,}4HNO_3 + 6H_3PO_4 + 8{,}2CaSO_4 + \quad (5)$$
$$+ 0{,}33H_2SiF_6 + 0{,}67H_2O,$$

prin care se precipită circa 80% din ionul de Ca.

Cantitățile de acid sulfuric totale ce trebuie introduse sînt de 80 g H_2SO_4 pentru 100 g apatită sau 71,2 g H_2SO_4 pentru 100 g fosfat din R. D. Vietnam. Ținînd seamă de cantitățile de H_2SO_4 introduse în faza de descompunere, adaosurile de H_2SO_4 în faza a doua a procesului revin la 52,8 g, respectiv 45,6 g H_2SO_4 pentru cele două materii prime fosfatice.

Concentrația adaosului de acid sulfuric a fost de 50%. Precipitarea s-a făcut sub agitare mecanică timp de 15—20 min la temperatura pulpei de 35—40°C, fără încălzire suplimentară. Pulpa rezultată s-a filtrat sub vacuum pe un filtru cu placă poroasă G_4, după care turta de fosfoghips s-a spălat cu mai multe porțiuni de apă. Pulpa se îngroșa foarte mult prin creșterea bruscă a raportului solid:lichid, datorită precipitării fosfoghipsului și, eventual, a unei părți din fosfatul monocalcic. Pentru asigurarea fluidității pulpei la filtrare, a fost necesară diluarea ei cu apă înainte de precipitare, cantitatea optimă stabilită fiind de circa 1:1 față de volumul soluției. Recuperarea P_2O_5 din turta de fosfoghips s-a făcut cu randament maxim la spălarea consecutivă cu

patru porțiuni de apă, însumînd un volum egal cu cel al soluției inițiale. Spălarea s-a făcut în continuarea filtrării, fără a se lăsa să se producă fisuri în turta de fosfoghips. Datorită cantităților egale de apă de diluare și apă de spălare, diluarea pulpei ce intră la precipitare s-a efectuat în unele încercări cu ape de spălare dintr-o șarjă precedentă.

Compoziția soluțiilor rezultate după filtrare a fost următoarea:

	Diluate cu apă	Diluate cu apă de spălare
Greutate specifică	1,175	1,24
P_2O_5, %	6,6	9,0
CaO, %	—	1,54
N, %	2,96	3,87
Randamente recuperare, %		
P_2O_5	92,2	93,1
N	97,0	96,6
Grad de separare Ca, %	82	84
N : P	1 : 2,2	1 : 2,2

Randamentele de recuperare s-au calculat față de cantitățile de acid azotic și P_2O_5 din materiile prime, incluzînd deci și pierderile de la faza de descompunere. Viteza de filtrare a fosfoghipsului, obținută pentru un vid de 200 mm col. Hg, a fost de 770 kg/m².h, comparabilă cu aceea indicată în literatura de specialitate pentru fosfoghipsul obținut la fabricarea acidului fosforic.

c) *Neutralizarea prin amonizare a soluțiilor*

În faza următoare a procesului are loc neutralizarea acizilor liberi: azotic, fosforic, cît și reacția amoniacului cu fosfatul monocalcic, care se pot formula astfel:

$$1{,}8\,Ca(NO_3)_2 + 8{,}4\,HNO_3 + 6\,H_3PO_4 + 0{,}33\,H_2SiF_6 + \\ + 0{,}67\,H_2O + 18\,NH_3 \rightarrow 12\,NH_4NO_3 + 1{,}47\,CaHPO_4 + \quad (6) \\ + 4{,}53\,NH_4H_2PO_4 + 0{,}33\,CaSiF_6 + 0{,}67\,H_2O.$$

În formularea precedentă s-a considerat că are loc concomitent formarea de fluosilicat de calciu.

Reacția (6) nu are loc total decît la un pH ~ 6. În aceste condiții, fluosilicatul de calciu trece în fluorură de calciu, iar fosfatul dicalcic poate trece în fosfat tricalcic; acești doi compuși pot reacționa cu refacerea fluorapatitei și retrogradarea P_2O_5 în forme insolubile, ceea ce trebuie evitat. De aceea, în cazul că nu se separă sau blochează în prealabil fluorul, neutralizarea se face la un pH mai scăzut, la care reacția menționată decurge numai parțial, cu neutralizarea acizilor liberi și formarea parțială a fosfatului monocalcic.

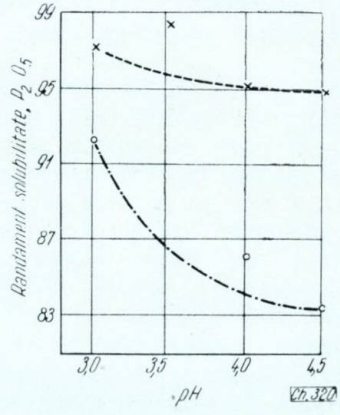


Fig. 2. Variația solubilității P_2O_5 din pulpa amonizată cu pH-ul de neutralizare:
– – · – –, în apă: x – – – x în citrat.

Amonizarea s-a făcut prin barbotarea amoniacului gazos cu debit constant de 30 l/h în soluția acidă, pînă la un pH de 3,0—4,5. În funcție de concentrația soluției folosite și de gradul de neutralizare, pulpa formată s-a încălzit la temperaturi cuprinse între 59 și 94°C. Durata operației de amonizare a fost de 40—50 min, iar pierderile de amoniac au fost sub 1%. În tabela 4 se prezintă rezultatele încercărilor de amonizare.

Din datele prezentate în tabela 4 și figura 2 rezultă că este recomandabil să se folosească un pH de neutralizare scăzut, atît pentru menținerea unor raporturi ridicate între P_2O_5 solubil în apă, P_2O_5 asimilabil și P_2O_5 total, cît și a unor raporturi apropiate de 1:1 între N și P.

O compoziție tipică pentru suspensia amonizată este următoarea:

greutate specifică	1,2
$P_2O_{5\,total}$, %	8,68
$P_2O_{5\,asimilabil}$, %	8,53
$P_2O_{5\,sol.\ apă}$, %	8,12
N_{total}, %	9,4
N_{nitric}, %	3,93
$N_{amoniacal}$, %	5,47
$\frac{P_2O_{5\,sol.\ apă}}{P_2O_{5\,total}}\,100$	93,6
$\frac{P_2O_{5\,asimilabil}}{P_2O_{5\,total}}\,100$	98,2
N : P	1 : 0,92

Trebuie menționat că amonizarea soluțiilor din care s-a separat ionul de Ca a decurs fără îngroșarea care se produce în cazul soluțiilor ce conțin integral ionul de Ca.

d) *Concentrarea pulpei amonizate*

O primă operație de prelucrare a pulpei amonizate la îngrășămînt constă în concentrarea acesteia, în vederea reducerii cantității de apă pe care o conține, care este de 50% în cazul reciclării apelor de spălare a fosfoghipsului la diluarea pulpei acide.

Prelucrarea obișnuită a pulpei la îngrășămînt se face prin granularea, uscarea, răcirea și sortarea granulelor. Pentru a se putea obține granule care să se poată usca în uscătoare cu gaze calde de tip tambur rotativ, umiditatea maximă a acestora trebuie să fie de 5%, pentru a nu se forma lipituri. Reducerea umidității se face prin concentrare sau adaos de produs finit rezultat de la sortarea granulometrică, după o prealabilă măcinare. Proporția de produs necesar reciclării se determină după relația:

$$R = \frac{U_i - U_g}{U_g - U_r},$$

în care:

R este proporția de produs reciclat: produs finit;
U_i — umiditatea inițială a pulpei, %;
U_g — umiditatea granulelor umede, %;
U_r — umiditatea produsului uscat reciclat, %.

Tabela 4

NEUTRALIZAREA PRIN AMONIZARE

Nr. probei	Proveniența soluției	Concentrația	pH	Temperatura, °C	$\frac{P_2O_5 \text{ sol. apă}}{P_2O_5 \text{ total}} \cdot 100$	$\frac{P_2O_5 \text{ asim.}}{P_2O_5 \text{ total}} \cdot 100$	N : P
1	Apatită din Kola	*C*	4,5	94	83,7	95,2	1 : 0,83
2	Apatită din Kola	*C*	4,0	90	86,3	95,3	1 : 0,91
3	Apatită din Kola	*C*	3,5	87	86,6	98,8	1 : 1,05
4	Apatită din Kola	*C*	3,0	84	92,3	97,2	1 : 1,07
5	Apatită din Kola	*M*	3,5	66	93,6	98,9	1 : 0,92
6	Apatită din Kola	*D*	3,5	62	93,8	98,4	1 : 0,91
7	Apatită din Kola	*D*	3,5	62	92,2	96,3	1 : 0,89
8	Rocă din R. D. Vietnam	*D*	3,5	59	88,8	98,8	1 : 0,85
9	Rocă din R. D. Vietnam	*D*	3,5	59	89,7	98,3	1 : 1,01

Observații: *C* — probe provenite din soluții diluate cu apă de spălare;
M — probe provenite din soluții diluate cu concentrații mai mici;
D — probe provenite din soluții diluate cu apă.

Tabela 5

CONCENTRAREA SOLUȚIILOR AMONIZATE

Nr. probei	Apatită din Kola			Fosfat din R. D. Vietnam		
	1	2	3	4	5*	6*
Pulpă amonizată:						
$\frac{P_2O_5 \text{ sol. apă}}{P_2O_5 \text{ total}} 100$	94,0	93,6	94,8	92,2	88,8	89,7
$\frac{P_2O_5 \text{ asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}} 100$	96,4	98,2	94,4	97,0	98,8	98,3
N : P	1 : 0,94	1 : 0,92	1 : 0,94	1 : 0,93	1 : 0,88	1 : 0,96
Pulpă concentrată:						
Umiditate finală, %	10,0	10,4	20,0	22,0	0,0	0,0
$\frac{P_2O_5 \text{ sol. apă}}{P_2O_5 \text{ total}} 100$	92,4	93,3	94,2	91,9	84,6	87,8
$\frac{P_2O_5 \text{ asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}} 100$	93,8	97,4	96,8	96,4	96,8	96,8
Pierderi N_{nitric}	4,04	4,64	3,37	2,79	2,26	2,75
$N_{amoniacal}$	3,47	3,80	3,15	2,66	2,13	2,62

* Probe provenite din fosfat din R. D. Vietnam, uscate în evaporator.

Considerînd $U_i = 50{,}0$, $U_g = 5{,}5$, $U_r = 1{,}5$,

$$R = \frac{50 - 5{,}5}{4} = \frac{44{,}5}{4} = 11{,}1\,\%.$$

Un calcul similar făcut pentru diferite valori ale lui U_i obținute prin concentrare indică următoarele valori pentru R:

U_i	50	40	30	25	20	15	10
R	11,1	8,6	6,1	4,9	3,6	2,4	1,1.

Reducerea proporției de produse reciclate prezintă avantaje economice evidente: reducerea cheltuielilor de investiție pentru utilajul de prelucrare finală cît și a cheltuielilor de fabricație legate de aceasta.

Concentrarea pulpei amonizate s-a făcut într-un balon de sticlă, încălzit din exterior la 90°C, sub un vid de 300 mm col. Hg. Concentrarea s-a făcut pînă la diferite conținuturi de apă ale pulpei. S-a constatat că timpul de concentrare a 250 g pulpă cu 50% apă pînă la o umiditate de 20% este de circa șase ore. S-a mai constatat că pulpa concentrată pînă la umiditatea de aproximativ 20% poate fi evacuată ușor din vasul de concentrare, fără a forma incrustații. Sub această umiditate, pulpa devine consistentă și nu se poate evacua cu ușurință. S-a constatat, de asemenea, că la concentrare au loc pierderi de azot nitric și amoniacal, care depind de umiditatea finală a pulpei. Datele asupra concentrării pulpei amonizate din tabela 5 arată, de asemenea, că în această operație au loc modificări ușoare ale raporturilor P_2O_5 sol. apă/P_2O_5 total și P_2O_5 asim./P_2O_5 total.

Pentru verificarea pierderilor de azot, s-au efectuat încercări de concentrare a unor soluții amonizate obținute fără reciclarea apelor de spălare. Rezultatele indică pierderi apreciabil mai mici:

Nr. probei	Proveniența	Umiditatea inițială	Umiditatea finală	Pierderi azot	
				nitric	amoniacal
1	Apatită din Kola	68	28	0,47	0,62
2	Apatită din Kola	70	25	0,30	0,80
3	Fosfat din R.D. Vietnam	71	28	0,60	1,00

Compoziția caracteristică a unei pulpe concentrate este următoarea:

Umiditate, %	22
$P_2O_{5\,total}$, %	15,17
$P_2O_{5\,asimilabil}$, %	14,60
$P_2O_{5\,solubil\ în\ apă}$, %	13,93
N_{total}, %	15,38
N_{nitric}, %	6,37
$N_{amoniacal}$, %	9,01
$\frac{P_2O_{5\,asimilabil}}{P_2O_{5\,total}} 100$	96,6
$\frac{P_2O_{5\,solubil\ în\ apă}}{P_2O_{5\,total}} 100$	91,9
N : P	1 : 0,98

e) *Granularea și uscarea produsului*

Pentru a putea aduce materialele în formă granulară, acestea trebuie să aibă un conținut de 5% H_2O. Reducerea umidității pastei concentrate pînă la această valoare se face prin amestecare cu produs finit rezultat din măcinarea fracțiunii de granule prea mari, obținută prin sortare, care se reintroduce în sistem.

Proporția de material finit recirculat trebuie să fie astfel ca, după amestecare, pasta să ajungă la umiditatea indicată, cînd ea are o consistență nisipoasă, la care formarea granulelor este posibilă. În cazul încercărilor efectuate, raportul a fost de 3:1. Granularea se face deci, concomitent, cu amestecarea într-un malaxor. În laborator, această fază s-a realizat prin amestecare într-un mojar de porțelan.

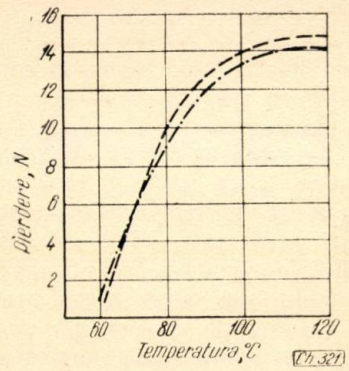


Fig. 3. Variația pierderilor de azot cu temperatura de uscare:
x — x amoniacal; 00 — 0 nitric.

Uscarea granulelor, efectuată în vederea scăderii umidității lor pînă la maximum 1%, are ca efect o mărire a rezistenței mecanice necesare manipulării și transportului materialului în bune condiții.

În stadiul de laborator s-a încercat sistemul de uscare în strat fluidizat, realizat prin ținerea granulelor umede în suspensie, într-un curent de aer cald, deoarece în condiții statice, o dată cu aducerea granulelor la temperatura de 80—85°C, avea loc înmuierea lor și prinderea materialului într-o masă compactă după răcire. Aceasta se datora solubilității mari a componenților la această temperatură.

Analiza produselor a indicat o ușoară scădere a solubilității P_2O_5 în apă și citrat — datorită, probabil, retrogradării P_2O_5 în urma unor reacții secundare între componenți în condițiile de lucru — și pierderi de azot total de 3—12%, așa cum reiese și din exemplele următoare:

	Proba 1 (din apatită)	*Proba 2* (din apatită)
Condiții de uscare	în strat fluidizat	în etuvă
Granule umede:		
$\frac{P_2O_{5sol.\ apă}}{P_2O_{5total}}$ 100	85,9	88,4
$\frac{P_2O_{5asimilabil}}{P_2O_{5total}}$ 100	93,4	97,2
N : P	1 : 0,966	1 : 0,932
H_2O, %	4	5
Temperaturi de uscare	80°C	85°C
Granule uscate:		
$\frac{P_2O_{5sol.\ apă}}{P_2O_{5total}}$ 100	85,2	87,2
$\frac{P_2O_{5asimilabil}}{P_2O_{5total}}$ 100	92,2	91,7
N : P	1 : 0,989	1 : 1,031
Pierderi azot:		
nitric	1,07	4,92
amoniacal	2,58	7,43

Din datele prezentate se constată că proba *2*, uscată prin menținere în etuvă, prezintă pierderi mai mari de azot și de solubilitate a P_2O_5 decît proba *1*, uscată în strat fluidizat, datorită, probabil, timpului prelungit de uscare.

Pentru verificarea pierderilor de azot și, eventual, pentru micșorarea lor, au fost efectuate încercări de uscare a pastei concentrate provenite din soluții amonizate fără reciclarea apelor de spălare și fără adaos de retur, la temperaturi cuprinse între 60 și 120°C timp de o oră. Rezultatele indică posibilitatea efectuării uscării în condiții avantajoase, la temperaturi de lucru mai mici; astfel, pierderile de azot nitric și amoniacal la uscare, în funcție de temperatura de lucru, sînt:

Temperatura de uscare, °C	60	70	80	90	120
Durata uscării, ore	6	+1	+1	+1	+1
Pierderi $N_{amoniacal}$, %	0.4	4,5	10,9	13,4	14,8
Pierderi N_{nitric}, %	0,8	5,5	8,2	12,5	14,2

Rezultă o cale de reducere a pierderilor de azot prin micșorarea temperaturii de încălzire a granulelor la 60°C. Durata de uscare în sistemul dinamic creat în instalația cu tambur rotativ, va fi, desigur, mult mai mică decît în condiții statice.

★

Produsul obținut în final după schema tehnologică descrisă este un îngrășămînt complex, cu compoziția tipică:

P_2O_{5total}, %	22,6
$P_2O_{5sol.\ apă}$, %	19,28
$P_2O_{5asimilabil}$, %	21,60
$N_{amoniacal}$, %	13,58
N_{nitric}, %	9,27
N_{total}, %	22,85
H_2O, %	0
$\frac{P_2O_{5sol.\ apă}}{P_2O_{5total}}$ 100	85,2
$\frac{P_2O_{5asimilabil}}{P_2O_{5total}}$ 100	95,4
N : P	1 : 0,989
SO_3, %	2
F, %	1,8

Acest îngrășămînt este format din 53% azotat de amoniu, 33% fosfat monoamoniacal, restul de 14% fiind fosfați de calciu, fier, aluminiu și pămînturi rare, parțial solubili în citrat de amoniu. El este stabil în timp în privința compoziției și a rezistenței granulelor și practic nehigroscopic, ceea ce face posibilă depozitarea în condiții satisfăcătoare, chiar la o umiditate relativ mare.

Consumurile specifice, raportate la tona de produs brut, sînt următoarele:

Concentrat din Kola	0,595 t
Acid azotic de 50% (expr. în 100%)	0,448 t
Acid sulfuric de 50% (expr. în 100%)	0,476 t
Amoniac gaz	0,176 t

★

Referitor la materialele de construcție a agregatelor instalației, literatura de specialitate recomandă, în cazul unor procese de fabricație similare (atac cu acid azotic și sulfat), oțelul inoxidabil cu adaos de titan de tipul 1 H 18 N 9T, pînă la granulare, iar de la faza de granulare, oțelul carbon obișnuit.

Încercări de laborator au fost efectuate și pentru verificarea rezistenței la coroziune a oțelului cu 0,8% titan și a Durovinului la faza de atac a fosfaților, unde există cea mai puternică coroziune, constatîndu-se că sînt deplin rezistente (gradul I de rezistență la coroziune). Oțelul carbon prezintă o rezistență scăzută față de acțiunea corosivă a mediului de reacție (gradul IV).

Concluzii

Prin încercările de laborator efectuate s-a stabilit tehnologia de obținere a unui îngrășămînt complex binar, cu raportul N:P=22:22 și o proporție de peste 70% din P_2O_5 total solubil în apă, corespunzător cererilor agriculturii.

Prețul de cost apreciat este mai mic decît acela al unui amestec de fosfat de amoniu și azotat de amoniu obținute în instalații separate, datorită reducerii consumului de acid sulfuric cu circa 15% și a cheltuielilor de fabricație a acestor produse, prin reducerea fazelor tehnologice.

De asemenea, investițiile se micșorează în cazul procedeului cercetat prin eliminarea instalațiilor pentru obținerea azotatului de amoniu necesar în varianta cu amestecare.

În anul 1962 se va verifica procedeul la scară experimentală la unul dintre combinatele de îngrășăminte cu azot, în vederea stabilirii parametrilor de proiectare pentru unitățile noi de îngrășăminte complexe. Cu această ocazie se vor putea preciza consumurile specifice de materii prime și se va putea evalua mai judicios prețul de cost.

Bibliografie

1. Voskrescenski, S. K. Prelucrarea fosfaților naturali în îngrășăminte concentrate. În: Jurn. prikl. himii, **27**, nr. 7, iul 1954, p. 254.
2. Volfkovici, S. I., Margolis, F. G. și Poleakov, N. Îngrășăminte complexe prin dezagregarea fosfaților cu HNO_3. În: Him. prom. nr. 1, ian 1961, p. 34–41.
3. Dubovițki, I. N., Margolis, F. G. Situația actuală și tendințele în țările capitaliste în ceea ce privește fabricarea îngrășămintelor prin tratarea fosfaților cu acid azotic. În: Jurn. prikl. himii, **29**, nr. 3, mart 1956, p. 321–330.
4. Hignett T. P. și alții. Obținerea îngrășămintelor din minereuri fosfatice din zona de solubilizare. În: Journ. Agr. and Food Chem., 5, nr. 8, aug 1957, p. 587–591.
5. Hignett, T. P. și Siegel, E. Obținerea în pilot a îngrășămintelor nitrofosfatice, folosind amonizatorul continuu TVA. În: Journ. Agr. and Food Chem., **13**, nr. 6, iun 1958, p. 822–827.

M. Mateescu, R. Grigorescu, A. Herzog,
F. Ionescu, V. Iurcenco și M. Vlădeanu

OBȚINEREA BUTIRALULUI POLIVINILIC

Butiralul polivinilic este acetalul care se obține din reacția alcoolului polivinilic cu aldehida butirică. El este caracterizat prin proporția dintre grupele reactive, butiral, OH și acetat, prinse la lanțul hidrocarbonat, proporție care determină proprietățile produsului și utilizările lui.

Cum unele dintre aceste utilizări sînt specifice butiralului, ca: adeziv pentru duraluminiu pe duraluminiu, pentru folii metalice pe rășini termorigide, pentru sticlă de siguranță, sau ca grund reactiv pentru carcase de vapoare, s-a cercetat punerea la punct a unui procedeu simplu de obținere a lui.

De la publicarea primelor patente, în anul 1927, și pînă în prezent, fie că se pornește de la alcool polivinilic, în prealabil izolat, fie de la acetatul de polivinil, care este hidrolizat și în continuare sau concomitent acetalizat, fie chiar de la monomer, toate procedeele de sinteză se pot grupa, după mediul în care decurge formarea butiralului, în:

a) Acetalizarea în mediu omogen, folosind un solvent, ca etanol, benzen, clorură de metilen etc. sau un acid: acetic, formic sau clorhidric.

b) Acetalizarea în mediu eterogen, în mod obișnuit apa, în care butiralul, pe măsura creșterii gradului de acetalizare, precipită.

Avantajul metodei în mediu omogen de solvenți organici este acela că se evită separarea fazei de ester polivinilic uscat, și deci posibilitatea obținerii butiralului printr-un procedeu continuu pornind de la monomer. Pe de altă parte, viteza de hidroliză este mai mare în mediu omogen și în special în solvenți. Dezavantajele metodei sînt: volatilitatea

solvenţilor şi inflamabilitatea lor, necesitatea recuperării lor, preţul de cost mai ridicat şi precipitarea butiralului sub forme aglomerate, greu de spălat.

În cazul proceselor eterogene, mediul de reacţie la hidroliză rămîne totuşi un solvent organic sau acid puternic, în care poliacetatul este complet solubil şi alcoolul polivinilic pe limita de precipitare. Acest fapt este necesar din cauza valorii infime a vitezei de hidroliză în cazul unui mediu eterogen. Condensarea însă, care în general decurge cu o viteză foarte mare şi este exotermă, se face la fel de bine şi în mediu eterogen. Viteza de condensare creşte cu creşterea lungimii lanţului aldehidei. De unde la formol ea este aproape egală cu viteza de hidroliză, la butiral ea este mult mai mare, condensarea făcîndu-se aproape instantaneu, cu o degajare mare de căldură, la contactul aldehidei cu soluţia vîscoasă de alcool polivinilic. Din aceste motive, butiralul precipită sub formă aglomerată uneori cu aspect cauciucos, degradat şi înnegrit. Pentru evitarea acestor inconveniente, se lucrează la temperaturi scăzute, în jur de 0°C, cu o agitare puternică, care permite omogenizarea imediată a aldehidei în masă.

După o serie de încercări preliminare, în care s-a observat mersul reacţiilor de hidroliză şi apoi de condensare, în mediu omogen de alcool metilic, etilic sau acid acetic şi în mediu eterogen apos, s-au studiat următoarele procedee, care prezentau interes pentru o fabricaţie industrială:

a) Procedeul care porneşte de la un poliacetat de vinil polimerizat în soluţie metanolică şi care este hidrolizat alcalin şi, în continuare, după îndepărtarea metanolului şi trecerea alcoolului polivinilic în soluţie apoasă, este condensat cu butiraldehidă în cataliză acidă.

b) Procedeul modificat, cu hidroliza catalizată acid de aceeaşi cantitate de acid clorhidric, care serveşte şi drept catalizator de condensare.

c) Procedeul cu acid clorhidric, în care hidroliza şi condensarea au loc concomitent în mediu omogen de acid clorhidric 25%, care serveşte şi drept catalizator.

Celelalte procedee prezintă o serie de neajunsuri; cele în solvenţi organici sînt mai scumpe, din cauza folosirii solvenţilor inflamabili şi greu de recuperat, datorită diluării cu multă apă după precipitarea acetalului şi impurificării cu produsele secundare de la hidroliză şi acetalizare. În acelaşi timp se pune problema obţinerii butiralului într-o formă mai grobă şi neuniformă.

Procedeul cu acid acetic, pe lîngă dezavantajul folosirii unui produs scump, ridică şi problema coroziunii aparaturii. Coroziunea aparaturii are loc şi în cazul folosirii acidului clorhidric, dar în acest caz temperatura de lucru (0—30°C) este mult mai mică decît în cazul folosirii acidului acetic (~80°C).

Procedeul cel mai economic este acela în care se foloseşte ca mediu de reacţie apa. Cum însă viteza de hidroliză în mediu apos, şi mai ales la temperatura obişnuită, este foarte mică, s-a recurs fie la acid clorhidric ca mediu de reacţie omogen, fie la hidroliza în mediu alcoolic, în care viteza de transformare a grupelor acetat în OH este mai mare, urmată de condensare în mediu apos.

Ambele sisteme au avantajul unei precipitări a butiralului sub o formă fin divizată şi uniformă, care poate fi uşor spălat şi uscat.

Tehnologia primului procedeu (*a*) prevede hidroliza la temperatura de 25—60°C a unei soluţii metanolice 9—10% de poliacetat de vinil cu o soluţie alcoolică de 3—4% KOH (NaOH). Durata hidrolizei este de circa 6 ore, după care metanolul este îndepărtat prin distilare, concomitent cu trecerea în soluţie apoasă a alcoolului polivinilic format. Soluţia apoasă de alcool polivinilic, de concentraţie 9—10%, este apoi condensată cu butiraldehida, într-o autoclavă răcită la 8—10°C. Catalizator de butiralizare este acidul clorhidric, calculat astfel (7—8%) ca o parte din el să neutralizeze NaOH rămas de la hidroliză. Condensarea decurge în timp de 12—14 ore, la o temperatură care se ridică treptat de la 8 la 55°C; butiralul, pe măsura formării lui, precipită şi este în final obţinut prin filtrare, sub forma unui praf mai fin sau mai grăunţos, alb-gălbui.

Pentru simplificarea procedeului, s-au făcut încercări în laborator cu o tehnologie modificată, catalizatorul de hidroliză fiind acelaşi ca cel de la condensare, acid clorhidric în proporţie de 2—4%, faţă de poliacetat de vinil. Restul operaţiilor decurgeau în acelaşi mod. Pe această cale s-au obţinut produse albe, fin divizate, care la dizolvare în alcool etilic au dat soluţii 10% incolore, spre deosebire

Tabela 1

OBŢINEREA BUTIRALULUI PRIN DIVERSE PROCEDEE

Nr. şarjei	Concentraţia AcPV, %	Raport molar, AcPV/BuO	Analiza: Grupe butiral, %	Analiza: Grupe OH, %	Analiza: Grupe acet t, %	Aspect
a) *Procedeul cu solvenţi*						
H_4	9	1 : 0,3	77,6	13,5	8,9	praf alb-gălbui
H_5	9	1 : 0,3	80,5	13,6	5,86	bucăţi albe
H_8	9	1 : 0,3	71,1	25,6	3,32	bucăţi albe
b) *Procedeul cu solvenţi modificat (hidroliză acidă)*						
H_3	20	1 : 0,6	75	22,5	2,5	bucăţi sfărîmicioase alb-gălbui
H_6	10	1 : 1,2	89,9	8,65	1,45	buc. aglomerate
H_9	10	1 : 0,6	72,9	26,26	0,84	precipitat fin alb
c) *Procedeul cu acid clorhidric*						
58	30	1 : 0,75	71,05	14,65	14,3	sfărîmicios gălbui
63	30	1 : 0,75	62,9	14,60	22,5	sfărîmicios alb
65	30	1 : 0,6	66,9	16,50	17,8	praf fin alb
76	30	1 : 0,75	78,2	20,23	1,57	praf fin gălbui
78	30	1 : 0,6	66,9	18,20	20,5	praf grob gălbui
79	30	1 : 0,6	79,8	10,5	9,64	praf fin alb

de ceilalţi butirali, chiar cei din import (Höechst), care dau soluţii galben-deschis.

Pentru eliminarea fazei de distilare a metanolului şi de trecere a alcoolului polivinilic în soluţie, s-a lucrat în mediu de acid clorhidric 25%, astfel: se dizolvă poliacetatul de vinil, umed, aşa cum se obţine de la polimerizarea în suspensie, după spălare şi filtrare, în acid clorhidric, adăugîndu-se cantitatea suplimentară de apă necesară pentru a dilua

acidul tehnic la 25%. Concentrația poliacetatului de vinil în mediu de reacție este de 30—50 g/100 ml. Pe măsura dizolvării, care decurge cu atît mai repede cu cît particulele sînt mai mărunte și neaglomerate, are loc și hidroliza. După 4—6 ore se consideră hidroliza suficient de înaintată, pentru a se începe concomitent și butiralizarea grupelor OH formate. Se picură butiraldehida diluată 1:1:1 cu apă și alcool etilic, sub agitare, la aproximativ 0°C, apoi, după circa 5—6 ore de condensare, se începe picurarea apei pentru precipitarea butiralului. Și în această fază, chiar după precipitarea completă, hidroliza continuă, cu o viteză însă mult mai mică, pînă la filtrarea primelor ape reziduale. Butiralul sub formă de praf alb, uneori ușor gălbui, este spălat cu apă pînă la completa îndepărtare a ionului clor (reacția cu $AgNO_3$).

În tabela 1 se redau comparativ rezultatele obținute în laborator prin aceste trei procedee. Se observă că prin toate tehnologiile s-au obținut produse suficient acetalizate și cu caracteristicile dorite.

Șarjele de la 76 în sus au fost făcute în autoclavă de 10 l.

Se menționează că în afara șarjelor H_9, H_3, H_6, care au dat soluții 10% în alcool etilic incolore, toate celelalte, inclusiv cele din instalația experimentală și Mowital Höechst, dau soluții galbene-deschis.

În tabela 2 se redau rezultatele cîtorva din șarjele realizate în instalația experimentală prin ultima tehnologie prezentată.

Tabela 2

REZULTATE EXPERIMENTALE CONFORM PROCEDEULUI *c)*

Nr. șarjei	Raport molar, AcPV/BuO	Concentrația AcPV, %	Grupe acetal, %	Grupe OH, %	Grupe acetat, %	Cenușă, %	Randament, %	Aspect
4	1 : 0,43	10	80	7	12,6	0,53	91	particule alb-gălbui
5	1 : 0,43	10	74	1,8	25,8	0,8	90,8	pulbere gri
19	1 : 0,43	10	79,5	12,4	8,06	—	62,5	praf alb
11	1 : 0,43	10	77,2	10,3	7,31	0,3	71,5	particule alb-gălbui
13	1 : 0,48	30	72,1	4,4	20,6	0,09	85,5	pudră albă
14	1 : 0,35	30	77	10,2	9,2	—	71	pudră albă
16	1 : 0,35	30	67	25,5	7,5	—	74,5	praf gălbui
18	1 : 0,35	50	64,5	19,4	16,1	0,1	—	pudră albă

La șarjele *10*, *14* și *16*, soluțiile 15% în alcool etilic, deși vîscoase, sînt clare (fără depozite sau gel), de culoare galben-deschis și dau prin turnare pelicule transparente. La șarja *18*, soluția este incoloră.

Grupele OH sînt calculate prin diferență și unele dintre ele verificate prin analiză. Calculul randamentului s-a făcut ținîndu-se seamă la fiecare șarjă în parte de compoziția acetalului rezultat. Ele sînt mai scăzute la șarjele fine, din cauza pierderilor la spălare și uscare.

Din cele 18 șarje executate au reieșit clar avantajele acestui procedeu, și anume:

— Hidroliza și acetalizarea se fac în aceeași autoclavă; rezultă deci simplificarea manoperei și a aparaturii necesare.

— Se întrebuințează poliacetat de vinil suspensie umedă, eliminîndu-se faza de uscare a polimerului, faza de distilare a monomerului după hidroliză și faza de trecere a alcoolului polivinilic în soluție apoasă.

— Productivitatea instalației este mai mare, întrucît se lucrează cu soluții de poliacetat de vinil de concentrație 30—50%.

— Se lucrează la temperaturi scăzute, hidroliza la 20—30°C și condensarea la 0—20°C; aparatura este deci mai puțin corodată.

— Durata unei șarje este de 5—6 ore de hidroliză și de 10—12 ore de condensare și precipitare.

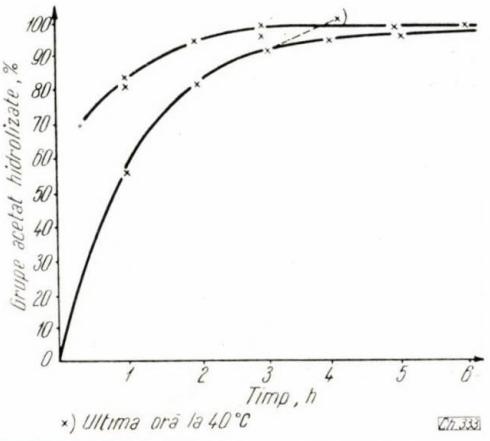


Fig. 1.

— Se obține butiralul sub forma unei pulberi albe, ușor de spălat și de uscat, cu caracteristicile dorite.

— Recuperarea acidului acetic din apele reziduale este favorizată prin formarea acetatului de etil cu alcoolul etilic adăugat ca diluant al butiraldehidei.

Urmărind mersul hidrolizei poliacetatului de vinil în acid clorhidric 25%, s-a observat, prin determinarea indicelui de saponificare, că viteza de hidroliză variază hiperbolic în funcție de timp, ea scăzînd mult după trei ore, timp în care se ajunge la circa 10% grupe acetat reziduale (fig. 1).

Determinările au fost făcute la concentrația de 30 g poliacetat la 100 ml acid clorhidric 25%. Creșterea temperaturii mărește viteza de hidroliză. Hidroliza continuă și după adăugarea butiraldehidei, concomitent cu condensarea, cu o viteză mai mică.

Tabela 3

VARIAȚIA GRADULUI DE HIDROLIZĂ CU DURATA

Numărul șarjei	Temperatura, °C	Durata, ore	Grupe OH, %
21	25	1	56
26	25	2	81,9
22	25	3	90,64
23	25	4	93,7
24	25	5	95,16
25	3 ore la 25°C, ultima la 40°C	3+1	99,8

Tabela 4

VARIAȚIA COMPOZIȚIEI ACETALULUI CU DURATA DE HIDROLIZĂ

Numărul șarjei	Durata hidrolizei, ore	Durata condensării, ore	Compoziția acetali		
			Grupe acetat, %	Grupe OH, %	Grupe acetal, %
12	1	5	16,1	18	65,9
13	1	5	19,3	16,6	64,1
14	2	5	5,6	28,2	66,2
39	3	5	4,28	26,1	70,7
15	3	5	1,70	25,2	73,1
32	4	5	3,03	32,7	64,2
17	5	5	2,9	29,3	67,8

Dar și după sfîrșitul condensării, hidroliza poate continua dacă butiralul este menținut în mediu de

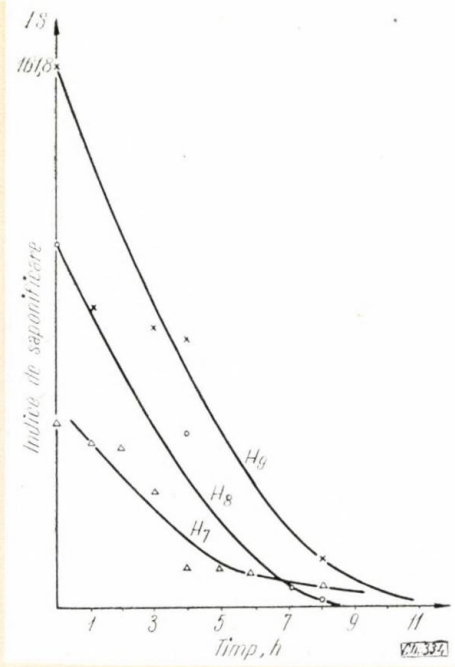


Fig. 2.

acid clorhidric 25%; gradul de transformare a grupelor acetal crește dacă se adaugă un solvent care ajută la dizolvarea butiralului în mediu.

În cazul hidrolizei în metanol, transformarea grupelor acetat începută în soluție se continuă mai încet în mediu apos, în timpul condensării. Viteza de hidroliză este mai mare în cazul catalizei cu NaOH decît cu HCl (fig. 2).

Toate cifrele sînt date în mg KOH/g polimer, precipitat din soluție și uscat înainte de analiză.

Tabela 5

HIDROLIZA BUTIRALULUI PRECIPITAT

Compoziția	Inițial	După 5 ore în HCl 25%			După 5 ore în HCl 25% + *ROH*	
		0	20	40°C	20	40°C
Grupe butiral, %	74,04	73,5	75,6	70,7	72,9	75,2
Grupe OH, %	1,46	2,2	4,9	8,6	10,4	7,4
Grupe acetat,%	24,5	24,3	19,5	20,7	16,7	17,4

Din tabelele 3 și 5 apare clar că viteza de transformare a grupelor acetat în OH crește cu temperatura la care se face hidroliza, cu durata de hidroliză pînă la 3—4 ore — după care creșterea este mult mai mică —, cu mediul în care se face hidroliza. Viteza de hidroliză în mediu apos, în care poliacetatul de vinil este insolubil, este foarte mică; ea crește cu cît poliacetatul este mai solubil în mediul de reacție, și deci este mai mare pentru soluțiile alcoolice. Acestea au însă dezavantajele prezentate anterior, ceea ce a făcut să fie preferat mediul de acid clorhidric 25%.

De altfel, majoritatea factorilor care influențează caracteristicile butiralului au acțiuni contradictorii. Pe lîngă conținutul în grupe hidroxil, celelalte caracteristici principale ale butiralului sînt: conținutul în grupe acetat, conținutul în grupe butiral, aspectul de praf fin alb, solubilitatea în alcool etilic.

În continuare se va analiza fiecare dintre factorii care influențează obținerea acestor caracteristici.

Conținutul în grupe acetat reziduale este legat de mersul reacției de hidroliză, în timp ce cantitatea totală de grupe OH este acoperită de cele transformate în grupe butiral. Reglarea acestor două grupe funcționale depinde și de concentrația inițială de poliacetat în mediu de reacție. Cu cît această concentrație va fi mai mare, cu atît se va mări gradul de hidroliză, datorită unei concentrații mai mari de acid acetic rezultat în masa de reacție. Acesta are dublul rol de a ajuta la solvirea poliacetatului în faza de hidroliză și de a reacționa cu alcoolul etilic, care diluează butiraldehida; rezultă acetat de etil, care ajută la menținerea butiralului după condensare în soluție și permite continuarea hidrolizei și în timpul condensării. Un conținut ridicat de grupe acetat influențează și solubilitatea butiralului în alcool etilic, scăzînd-o și adesea formînd geluri.

Reglarea proporției dorite de grupe funcționale mai este influențată atît de temperatura de lucru, cît și de durata de hidroliză și de condensare. O temperatură mai ridicată mărește gradul de hidroliză; ea este însă limitată la maximum 40°C, peste această temperatură producîndu-se în mediu de HCl degradări ale polimerului, înnegriri ale produsului și aglomerări. Duratele de hidroliză și condensare sînt determinate de vitezele foarte diferite ale acestor două reacții. O durată mare de hidroliză duce la produse cu puține grupe acetat reziduale, dar în același timp aglomerate și mai închise la culoare. O durată mai scurtă de hidroliză face ca, în momentul adăugării butiraldehidei, alcoolul polivinilic format să aibă calități de coloid de protecție și să ajute la precipitarea butiralului sub formă fină. Prelungirea duratei de condensare corectează conținutul mai mare de grupe acetat rămas.

Pe lîngă acestea, numărul de grupe acetat reziduale, conținutul în grupe acetal, ca și culoarea produsului depind de gradul de mărunțire a poliacetatului folosit.

Culoarea butiralului este influențată de concentrația acidului clorhidric, de concentrația polimerului în mediu de reacție, de diluarea aldehidei și de temperatura de lucru. Un acid clorhidric de concentrații mai mari de 25% favorizează înnegriri ale materialului, în special în cazul hidrolizei la tem-

Tabela 6

VARIAȚIA INDICELUI DE SAPONIFICARE CU DURATA DE HIDROLIZĂ ȘI DE CONDENSARE

Durata hidrolizei, ore	Hidroliză alcalină				Hidroliză acidă		
	H_4	H_5	H_7	H_8	H_2	H_6	H_9
1/2	—	—	55,6	108,6	—	—	161,8
1	—	—	49,8	—	—	—	90,6
2	—	43,3	48	—	—	206	—
3	—	—	35	—	—	—	84,6
4	—	—	12,7	53,6	—	—	80,3
5*	2,16	9,6	11,18	—	22	61,4	—
6	—	—	10,10	5,8	—	—	—
8	—	—	7,18	2,37	—	—	16,2

* Rezultatele după cinci ore sînt date din timpul și după distilarea solventului.

Tabela 7

CARACTERISTICILE BUTIRALILOR POLIVINILICI

Caracteristici	Butiral obținut	Mowithal B Höechst	Butiral Erevan	Butacite du Pont
Aspect	praf alb-gălbui	praf alb-gălbui	bucăți sub 2 mm	praf alb
Kw (greutatea mol)	30—60	38—45	—	—
Grupe butiral, %	64—80	65—78	69—90	77—85
Grupe acetat, %	30—7	4—6	2—3	0—10
Grupe OH, %	4—20	13—27	15—26	15—22
Umiditatea maximă, %	2	2	2	—
Cenușă, %	0.09—0,3	—	0,12—0,25	—
Solubilitatea totală C_2H_5OH, %	5—15	5—20	10	—

peraturi mai ridicate, prin degradarea polimerului. Diluarea masei de reacție înainte de adăugarea aldehidei sau introducerea butiraldehidei diluate cu apă, sau, în special, cu apă și alcool ajută la obținerea unui butiral alb. Alcoolul etilic are rolul de a menține în soluție butiralul format și de a dizolva impuritățile provenite atît din acidul clorhidric cît și din degradarea polimerului. Diluarea aldehidei și mai ales dispersarea ei rapidă în masa de reacție printr-o agitare bună și o picurare fină, ca și temperatura scăzută (în jur de 0°C) la condensare determină precipitarea butiralului sub formă de pulbere albă.

S-a constatat, de asemenea, că pentru obținerea unui grad înaintat de butiralizare nu sînt necesare cantități de butiraldehidă mai mari decît cele calculate teoretic pentru o reacție 100%. Se poate lucra, din cauza vitezei mari de condensare, cu cantități mai mici decît cele teoretice. Astfel, prin varierea raportului molar poliacetat/butiraldehidă se poate regla conținutul în grupe butiral.

Din cele prezentate rezultă că se poate obține, prin varierea unor parametri tehnologici cunoscuți, raportul dorit între grupele funcționale. Proporția diferită dintre cele trei grupe caracteristice din molecula butiralului determină proprietățile lui și, în consecință, utilizări diferite.

Lucrînd după procedeul cu acidul clorhidric, s-au obținut în instalația experimentală butirali cu caracteristicile comparabile cu ale celor din import.

Bibliografie

1. Andrianov, K. A., Viniflex, Gosenergoizdat, Moscova, 1946.
2. * * * În: C.Z. 1951, II, nr. 21, p. 972.
3. Gibello, H. Resines vinyliques, Dunod, Paris, 1947.
4. * * * În: C.A. 1941, 2247.
5. Ushakov, I. C. În: C.A. 1947, p. 7026; Journ. Applied Chem. 1946, nr. 219, p. 126—133.
6. Patent francez 50660/6.I.1939.
7. Patent S.U.A. 2.909.507/1959. În: C.A. 1960, nr. 2, p. 1932.
8. * * * În: Journ. Polymer Sci. 39, nr. 135, sept 1959, p. 554.
9. Patent U.R.S.S. 140.577/1961. În: Biuletenii izobretenii, 38, nr. 16, aug. 1961, p. 45.
10. Patent francez 1.183.127/19.IX.1957.
11. * * * În: British Plastics Fed. Abs. nr. 8, aug. 1957, p. 3086.
12. * * * În: Jurn. Prikl. Himii 19, nr. 9, sept. 1946, p. 19.
13. Patent englez 518.006/1946; Barron, H., Modern Plastics, London, 1949.
14. * * * În: C.A. 1949, 3240 *g*.
15. * * * În: C.A. 1952, 1804 *a*.
16. Patent R.F.G. 852.290/21.II.1952.
17. * * * În: C.A. 1950, 2273.
18. Patent S.U.A. 2.501.458/24.VII.1951.
19. * * * În: C.Z. 1951, nr. 5, II, p. 754.
20. * * * În: Jurn. Prikl. Himii, 1946, nr. 2, p. 19.
21. * * * În: Journ. of Applied Chem nr. 9, sept. 1958, p. 322.
22. Patent U.R.S.S. 126.264/10.II.60; Ref. Jurn. Himia, 1960, nr. 20, 83134.
23. * * * În: Resines, Rubers, Plastics, nr. 11, noiem. 1956, p. 791.
24. Patent R.F.G. 1.069.385/12.V.1960; Ref. Jurn. Himia 1962, 2*P*143.

În U.R.S.S. a început construcția celei mai mari cocserii din lume, lîngă uzina de produse chimice «Avdeiev». Noua cocserie va cuprinde opt baterii de cuptoare de cocsificare. Fiecare baterie este compusă din 77 cuptoare, avînd fiecare un volum de 30 m³. Capacitatea de producție a acestei cocserii va fi mai mare cu 200 000 t/an cocs decît a cocseriei americane de la Bethlehem, Pennsylvania. Atelierele de prelucrare anexe cocseriei vor produce un milion de tone de gudroane pe an. În preajma cocseriei se preconizează instalarea unui institut de cercetare de chimie organică.

★

Recent a început fabricarea unor agregate microcristaline minerale schimbătoare de ioni, cu capacități similare rășinilor schimbătoare de ioni organici. Pînă în prezent se produc cinci tipuri de produse, și anume: pe bază de fosfomolibdat de amoniu, de oxid de zirconiu hidratat, de molibdat de zirconiu, de fosfat de zirconiu și de tungstat de zirconiu. Aceste produse prezintă o înaltă selectivitate pentru metalele alcaline și alcalino-pămîntoase și, în consecință, sînt utilizabile în domenii în care rășinile schimbătoare de ioni uzuale nu pot fi utilizate. De asemenea, aceste agregate mai prezintă și avantajul că pot fi utilizate la temperaturi pînă la 300°C și sînt rezistente și la acțiunea radiațiilor nucleare. Printre utilizările principale care se întrevăd acestor agregate schimbătoare de ioni se enumeră deionizarea apei care circulă în reactoarele nucleare, separarea produselor de fisiune, purificarea metalelor grele, absorbția preferențială a ionilor de fluor și altele.

★

Sulfatul de amoniu și fosfatul diamonic, utilizați pînă acum ca îngrășăminte chimice, au găsit o nouă întrebuințare în lupta contra incendiilor pădurilor. Aceste produse se aplică prin pulverizare din avion, protejînd suprafața frunzelor, întocmai ca bentonita sau ca borații folosiți pînă acum. Spre deosebire de aceștia din urmă — care, după ploaie, căzînd pe sol contribuie la distrugerea vegetației —, fosfații, ajungînd pe sol, au rol de îngrășămînt. După calcule estimative, utilizarea fosfaților în locul boraților este cu 30% mai economică în lupta contra incendiilor pădurilor.

N. C. Debie și V. Schorr

PROCEDEE MODERNE DE PIROLIZĂ

Producerea la scară industrială a etenei și propenei pure și ieftine, necesare industriei chimice și industriei bunurilor de consum, se face astăzi îndeosebi prin descompunerea hidrocarburilor. Cele peste 2,5 mil. t de etenă și 1,1 mil. t de propenă pure care se produc anual prin astfel de descompuneri se extrag, în cea mai mare parte, din gazele de rafinării. O mai mică parte se obține prin procese de cracare, la temperaturi ridicate.

Procesele de cracare la temperaturi foarte ridicate, cunoscute sub denumirea generică de « piroliză », sînt preferate cînd producția de alchene inferioare sau cea de aromatice este determinantă; producția de olefine inferioare nu este legată de producția de carburanți. Această preferință, care își are temeiurile în creșterea rapidă a consumului de etenă și de propenă pure, dar ieftine, a determinat, la rîndul ei, dezvoltarea a numeroase procedee de piroliză, dintre care unele prezintă avantaje tehnice și economice. În unități mari de piroliză, se produc astăzi alchene gazoase mai ieftine decît cele care se pot separa din gazele de rafinării. Aceasta se datorește și faptului că prin piroliză se obțin gaze bogate în alchene gazoase, care sînt din această cauză mai ușor de separat în stare pură.

În general, piroliza hidrocarburilor produce game largi de produse, de la cocs și asfalt pînă la metan și hidrogen; concentrația mai mare în produse grele și mai mică în produse ușoare, sau invers, este determinată deci de condițiile de lucru. Posibilitatea de a realiza unul dintre cazurile-limită sau celălalt, sau alternativ pe ambele, este o problemă de selectivitate și de flexibilitate a instalației.

* Referat prezentat la simpozionul « *Procedee moderne de piroliză în vederea obținerii etenei și propenei* » București, 1961.

PROCEDEELE MODERNE DE PIROLIZĂ A PRODUSELOR PETROLIERE PENTRU OBȚINEREA DE ETENĂ ȘI PROPENĂ

Procedeele de piroliză sînt printre cele mai vechi procedee chimice de transformare a țițeiului și a fracțiunilor sale cunoscute. Încă de prin anii 1870 se prelucrau fracțiuni de petrol, motorină (de aici denumirile de gas-oil, gasöl, ulei de gaz ce s-au dat motorinei încă înainte ca ea să fie folosită drept combustibil Diesel), pentru a se obține un înlocuitor al « gazului aerian » (amestec de gaz de cocsare a cărbunilor cu gaz de apă) pentru iluminatul orășenesc. În instalațiile vechi, neajunsul principal al acestora era depunerea de cocs în retortele de piroliză (fie tip cazan, fie tip tub) și inerenta discontinuitate a procesului de piroliză.

Cerințele mereu crescînde pentru alchene gazoase (C_2—C_5) și acetilenă au determinat reactualizarea acestui proces prin anii 1945, cînd tehnica petrolieră, îmbogățită cu experiența cracării catalitice și cu știința proiectării de reactoare de tot felul, a găsit căile de anihilare a depunerilor de cocs sau de scoatere a lui continuă din reactorul de piroliză.

Scopul și mijloacele folosite astăzi pentru realizarea industrială a acestui proces sînt altele decît cele din trecut. Nu se mai aplică principiul depunerilor de cocs în zona de reacție, ci, atunci cînd prin procesul de piroliză se formează totuși cocsul, depunerea se face pe un suport mobil, care-l scoate în mod continuu din zona de reacție. Principiul reactoarelor de tip « termofor » sau cu strat pseudofluid, care se aplică în tehnica cracării catalitice — în care, la temperaturi de 430—490°C, cocsul format se depune pe granulele de catalizator în mișcare — se aplică și în acest caz (la temperaturi mult mai mari, ajungînd la 1 000°C),

cu deosebirea că în loc de catalizator se folosește agentul termofor (purtător de căldură). În cazul special cînd acest agent este gazos și conține oxigen, carbonul ieșit finalmente din reacție, prin migrarea hidrogenului din domeniul hidrocarburilor cu greutăți moleculare mici, se evacuează din zona de reacție sub formă de oxizi.

Sistemele tehnologice de piroliză, oricare ar fi mijlocul de încălzire și de evacuare a carbonului din sistem, cuprind în principiu următoarele părți:

— o zonă de încălzire (mai precis, de preîncălzire a materiei prime) pînă la pragul de inițiere a reacțiilor;

— o zonă de reacție cu aport direct sau indirect de căldură, necesară procesului endotermic;

— o zonă de răcire practic instantanee.

Acest sistem este completat cu dispozitivele anexe de separare a fazelor și de fracționare necesară spre a obține produsele de puritatea dorită.

În unele tipuri de instalații, primele două zone sînt contopite în același utilaj (de exemplu cuptor tubular, reactor cu agent mobil etc.).

Tipurile de instalații de piroliză a fracțiunilor de țiței și de gaze de sondă se diferențiază principial după:

a) modul de încălzire, direct sau indirect (prin intermediul unui agent purtător de căldură);

b) modul de conducere a reacției (inițiere, întrerupere), cu sau fără catalizator.

Procedeele industriale, utile pentru producerea de etenă și propenă, sînt numeroase și diferă între ele adesea numai prin particularități constructive; dintre acestea, următoarele sînt caracteristice din punct de vedere tehnologic.

Procedee necatalitice

Procedee necatalitice cu încălzire directă. Acestea au ca utilaj caracteristic reactorul tubular, care în aparență este asemănător cuptoarelor de cracare termică, dar de care se deosebește fundamental în privința modului cum se gradează transmisia căldurii: cuptoarele de piroliză au bancul de țevi de ieșire într-o zonă de temperatură moderată.

Schema tehnologică simplificată a unei astfel de instalații este arătată în figura 1. Regimul de lucru într-o astfel de instalație se caracterizează prin temperaturi înalte (820—850°C pentru etan, 780—800°C pentru propan, 720—750°C pentru benzină ușoară), prin timpi de reacție scurți (de ordinul a cîtorva zecimi de secundă) și, în mod inevitabil, deși constituie o frînare a pirolizei, prin presiuni relativ mari (3—5 ata).

Cuptoarele sînt partea cea mai delicată și discutată a acestui tip de instalații. Temperaturile obligatoriu ridicate la care sînt supuse tuburile fac necesară construirea acestora din aliaje foarte scumpe (oțeluri cu 15—25% Cr, 12—20% Ni, 2% Mn, 0,5—1,5% Si, 0,5—2,5% Mo). Deoarece nichelul catalizează descompunerea hidrocarburilor, tuburile din zona cea mai fierbinte (ieșirea din cuptor) se fac din aliaje cu mult crom sau cu cupru. Cuptoarele cele mai potrivite sînt cele cu iradiere bilaterală a tuburilor (de exemplu tip Selas sau Ghiproneftemaș). Dezavantajele cuptoarelor tubulare sînt: scurtarea ciclurilor de funcționare (din necesitatea de a arde periodic cocsul din țevi, opririle de revizie se fac des), limitarea ridicării temperaturii (830°C este temperatura-limită, ceea ce duce la conversii ale etanului și propanului în etenă, de maximum 60, respectiv 85%) și consumul mare de tuburi (viața medie a celor mai bune tuburi

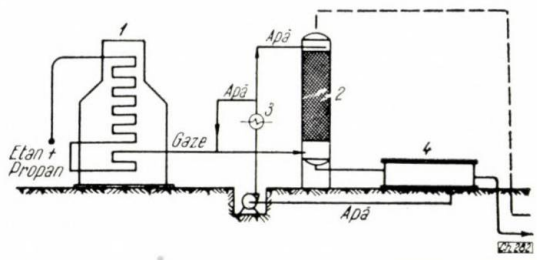


Fig. 1. Piroliză necatalitică cu cuptor tubular:
1 — cuptor de pirogenare; *2* — turn de răcire; *3* — reactor; *4* — separator.

nu depășește 7 500 ore). Tensiunea termică tolerabilă este relativ mică.

Instalațiile de piroliză cu cuptoare tubulare sînt alimentate mai ales cu gaze de sondă sau cu fracțiunea C_2+C_3 din gazele de rafinărie, după separarea alchenelor respective. Randamentele pirolizei în etenă și propenă sînt în medie de 25%, respectiv 5—10%. Proporția de cocs este relativ mare (peste 2%, tabela 1).

Cu toate dezavantajele arătate, instalațiile de acest fel sînt totuși rentabile, deoarece sînt simple și au consumuri specifice mici.

Procedee necatalitice cu încălzire indirectă. Caracteristica generală a acestor procedee constă în posibilitatea foarte mare de mărire a solicitării termice specifice a spațiului de reacție. Se ajunge la solicitări de peste 280 ori mai mari decît cele ale reactoarelor tubulare cu același volum (de exemplu 2 650 000 kcal/h față de 9 500).

Încălzirea materiei prime la temperatura de inițiere a pirolizei și cedarea căldurii necesare reacției se fac prin intermediul unui flux de substanță (agent termic), încălzită în prealabil într-o zonă de preîncălzire; întîlnirea acestor două substanțe — în mișcare paralelă sau continuă — se face într-un reactor.

Procedee cu agenți termici solizi macrogranulari. Unul dintre aceste procedee (Phillips) folosește ca agent termic bile ceramice sau pietriș de cuarț.

Agentul (bile de corindon), încălzit la 800—1 000°C cade lent în reactor întîlnind în contracurent materia primă gazoasă, de obicei propan sau butan. La temperaturi care variază între 900 și 980°C la intrare și 795—825°C (mai mici la greutăți moleculare mai mari) la ieșire din reactor, se produce piroliza gazelor, astfel că la durate de contact de 0,1—0,3 s se realizează conversii de peste 95%. Cocs se produce în proporție neînsemnată (sub 1% din materia primă), ceea ce determină necesitatea ca operația de calcinare a bilelor să se facă nu continuu, ci periodic.

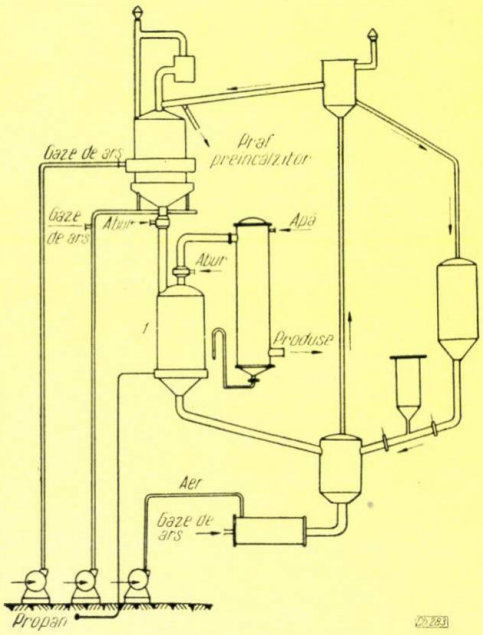


Fig. 2. Piroliză necatalitică cu agent granular mobil, transport pneumatic:

1 — preîncălzitor; *2* — elevator; *3* — reactor.

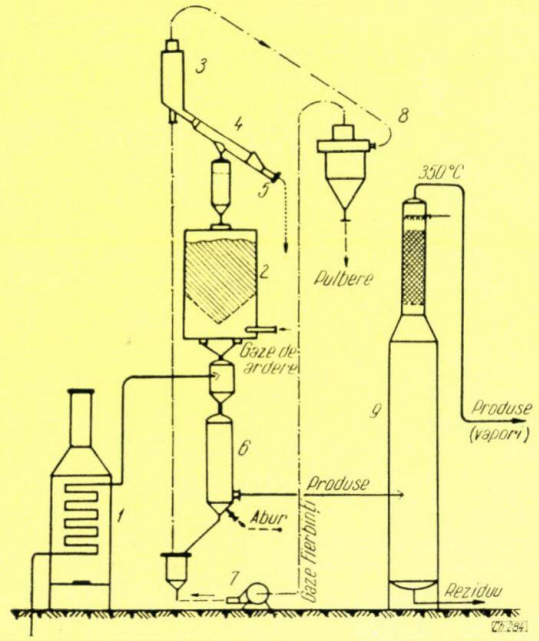


Fig. 3. Piroliză necatalitică cu agent granular mobil (cocs):

1 — cuptor; *2* — preîncălzitor de cocs (650—750°C); *3* — separator de granule; *4* — elutriator; *5* — colector; *6* — reactor; *7* — suflantă; *8* — ciclon; *9* — răcitor cu ploaie de ulei.

În condiții similare și cu aceeași materie primă, randamentul este cu 25% mai mare decît cel realizat în instalații cu reactoare tubulare. Instalația este foarte robustă și flexibilă; transportul agentului termic se face cu un elevator pneumatic (fig. 2).

Procedeul Hoechst (fig. 3) este realizat special pentru piroliza la temperaturi joase a păcurii și a altor reziduuri grele, dar poate fi folosit și la piroliza gazelor.

În primul caz, materia primă și agentul termic circulă în echicurent: în cel de-al doilea caz — în contracurent; agentul termic este cocsul produs prin piroliză, sub formă de granule.

Existența cocsului, în cantitate mare, în circuitul de piroliză face posibilă încălzirea întregului sistem, prin arderea lui parțială. Din acest punct de vedere, procedeul prezintă particularitatea încălzirii agentului termic indirect (prin tuburi) cu gaze de la arderea cocsului. Acest mod de încălzire îngreuiază dispozitivul de mișcare și distribuire a bilelor.

Agentul termic este constituit din bile de cocs cu diametrul de 8—10 mm. În timpul pirolizei, diametrul lor crește prin depuneri de cocs format prin reacție; se formează și granule noi. Prin selecționare se elimină — ca produs — cocsul, sub formă de bile cu diametru mare, care este o materie primă utilă pentru fabricarea electrozilor. Transportul bilelor de cocs alese se face pneumatic, cu un curent de gaze de ardere lipsite de oxigen sau cu azot.

Condițiile de piroliză sînt relativ blînde. Temperatura este de circa 580°C pentru păcură, 680—700°C pentru țiței și distilate ușoare. Timpul de contact este de 1—2 s și, deși piroliza este superficială, ea nu poate fi împinsă mai adînc, fiind limitată de formarea de cocs în prea mare proporție.

Randamentul în gaze este mic în comparație cu acela al procedeelor de piroliză propriu-zisă (tabela 1). Conținutul în alchene este, de asemenea, mai mic. Procedeul Hoechst este folosit cu deosebire la producerea de benzine bogate în aromatice; producția de gaze este de importanță secundară.

Instalațiile industriale actualmente în funcțiune sînt bine echilibrate din punct de vedere termotehnic și foarte flexibile, ceea ce face ca, în ansamblu, procedeul să fie totuși mai rentabil decît altele, deși potențialul materiei prime nu este exploatat în întregime.

De curînd a fost aplicat la liniile tehnologice mari ale industriei petrochimice un nou procedeu flexibil și cu deosebire adecvat pentru producerea de alchene gazoase. El poate « gazeifica » orice fel de material petrolier — hidrocarburi în genere — de la metan la uleiuri distilate și de la uleiuri reziduale la reziduuri de cracare sau de distilare în vid a păcurii. În aceste din urmă cazuri se practică o distilare adîncă pentru a se înlătura, în prealabil, asfaltul din materia primă propriu-zisă a pirolizei.

Procedeul Lurgi (fig. 4) se bazează pe piroliza în stare gazoasă, de vapori, sau în stare cvasigazoasă (pulverizare prin abur puternic supraîncălzit) a amestecurilor de hidrocarburi într-un reactor, în care căldura este adusă, pe de o parte, de materia primă și de abur și pe de altă parte de agentul termic, care în acest caz este un flux descendent de granule de cuarț (nisip). Principial, procesul se desfășoară în același mod ca și în procedeul termofor, cu deosebirea că încălzirea agentului termic, care intră în reactor, nu se face într-un cuptor așezat deasupra lui, ci chiar în tubul ascensional al elevatorului pneumatic; la partea inferioară a acestuia se află

un arzător prin care se produce căldura (la nivel de temperatură foarte înalt) necesară pentru arderea cocsului depus pe nisip și pentru procesul din reactor; de asemenea se produce și fluxul de gaze necesar ridicării nisipului în siloz. În modul acesta, prin silozul de nisip fierbinte, care este un tampon regulator al procesului din reactor, se creează și o barieră sigură între zona pirolitică (reactorul) și zona oxidantă (tubul ascensional de încălzire).

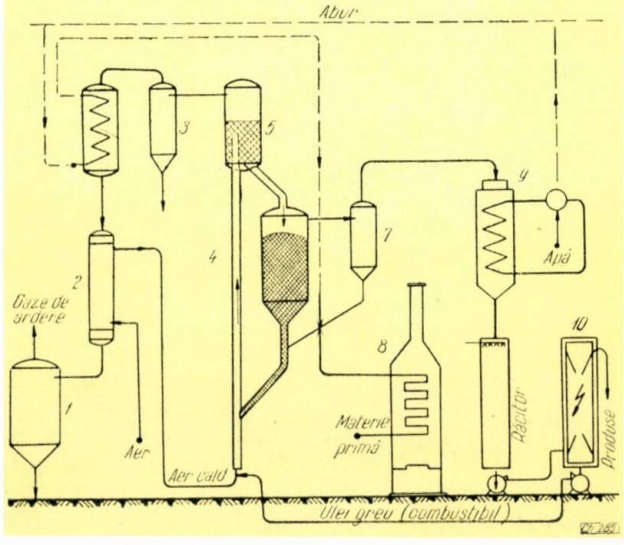
Acest sistem de reglare a circulației agentului termic asigură o bună funcționare și face posibilă o variație în limite foarte largi a raportului de mase între agentul termic și materia primă, ceea ce conferă întregului agregat o flexibilitate foarte utilă atunci cînd se schimbă materia primă.

Toate aceste avantaje și comodități operative fac ca regimul tehnologic să fie practic independent de condiții tehnice și să poată fi reglat cît mai corespunzător cu materia primă ce urmează a fi pirogenată și cu produsele urmărite. La piroliza fără producere de cocs (0,5 la maximum 3%), temperatura din reactor (în zona de piroliză) depinde în limite mai largi de natura materiei prime și în limite mai înguste de raportul molar etenă: propenă. Aceste limite sînt, după materiile prime, următoarele:

etan	820—850°C;
propan	750—825°C;
benzină ușoară (p.f. 100°C)	760—790°C;
benzină (p.f. 160°C)	750—800°C;
țiței	730—760°C.

Instalațiile în care se aplică acest procedeu, și care au capacități de producție de 60 000—90 000 t/an alchene C_2—C_4, oferă cîteva avantaje deosebite: conversie mare la gaze cu 40—55% alchene C_2 și C_3; producere concomitentă de aromatice benzenice și naftalenice; consumuri reduse de energie și folosire de materiale auxiliare ieftine (agentul termic este nisipul comun, arderea se face cu aer, și nu cu oxigen); flexibilitate mare.

Fig. 4. Piroliză necatalitică cu încălzire indirectă, agent granular mobil (nisip):
1 — multiciclon; *2* — preîncălzitor de aer; *3* — ciclon; *4* — elevator pneumatic; *5* — siloz de nisip; *6* — reactor; *7* — ciclon; *8* — cuptor; *9* — generator de abur; *10* — filtru electric; *11* — răcitor.



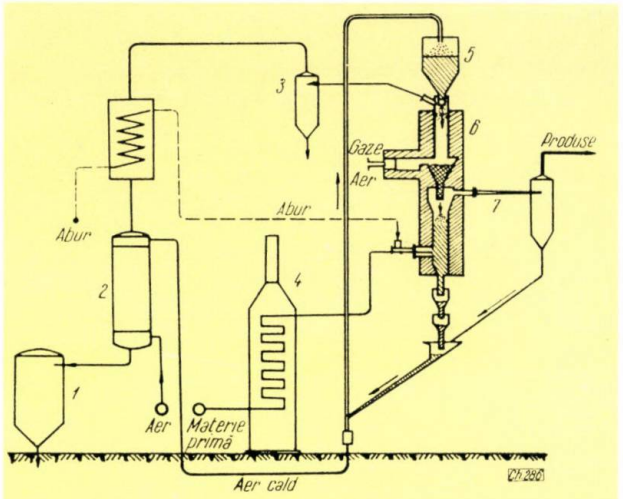


Fig. 5. Piroliză necatalitică cu încălzire indirectă, agent granular mobil (nisip):
1 — multiciclon; *2* — preîncălzitor de aer; *3* — ciclon; *4* — cuptor; *5* — siloz; *6* — încălzitor; *7* — reactor de piroliză.

Acest procedeu are o variantă (Ruhrgaz-Lurgi, fig. 5) aplicabilă la unități mai mici și adecvată în special pirolizei de fracțiuni grele, cum sînt păcurile parafinoase și reziduurile de cracare. Instalația are și un cuptor de regenerare a agentului termic (nisip sau bile de alumină calcinată), dată fiind formarea mai abundentă de cocs (5—10%).

De un deosebit interes pentru tehnolog este faptul că, în aceste două din urmă tipuri de instalații, proporția de acetilenă în gazele de piroliză este cu totul neînsemnată: maximum 1,5% în cazul pirolizei etanului și numai 0,2% în acela al pirolizei benzinelor și petrolului. Faptul acesta are ca urmare reducerea costurilor de purificare și concentrare a alchenelor produse.

Procedee cu agent termic pulverulent (microgranular). În reactoarele instalațiilor cu agent termic macrogranular, transmisia căldurii se face în condiții puțin avantajoase: suprafața relativ mică de contact între granule și fluxul gazos impun prezența unei mase mari de agent termic, deci a unor reactoare voluminoase. Acestea au dezavantajul costurilor mari de construcție și de întreținere, al consumurilor mari de energie termică, al unei agravări a defectului inerent al producerii «canalizării» la mișcarea masei gazoase etc. De aceea s-a căutat reducerea granulației agentului termic pînă la transformarea lui în pulbere. Rezistența opusă la trecerea fluxului gazos nu crește într-o atît de mare măsură ca cea determinată prin calculul reducerii spațiilor intergranulare; aceasta se datorește faptului că, începînd de la o anumită presiune a fluxului gazos, care depinde de factori ce pot fi aleși astfel ca această presiune să fie cît mai mică, masa microgranulară de agent termic se afînează într-atît, încît ea intră în faza de «umflare». În această situație, contactul se produce în condiții foarte apropiate de acelea ale procesului în stare pseudofluidă, cînd, după cum se știe, contactul este optim.

Datorită acestui contact ameliorat, durata de ședere a materiei prime în zona de piroliză poate fi astfel redusă, încît devine posibilă ridicarea tempera-

turii pînă în domeniul conversiei optime la etenă, fără ca prin aceasta să se producă cocs într-o măsură jenantă. În cazul materiei prime gazoase, durata de contact este de ordinul sutimilor de secundă.

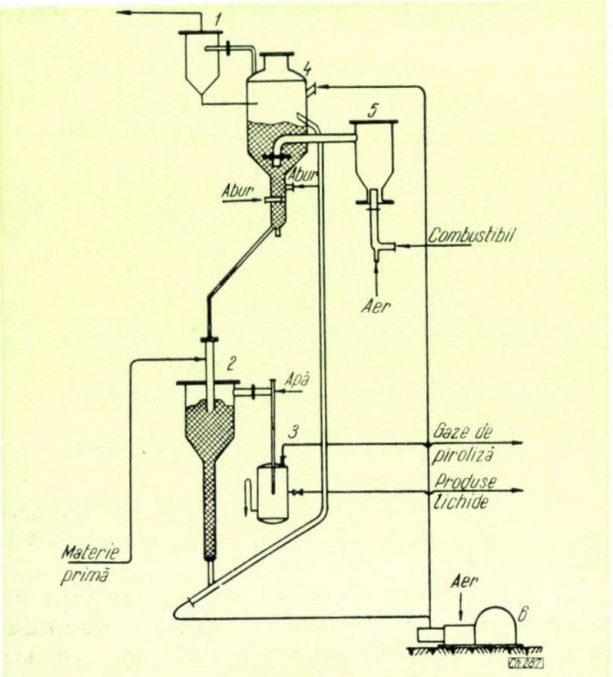


Fig. 6. Piroliză necatalitică, agent pulverulent mobil (cocs):
1 — ciclon; *2* — reactor; *3* — separator; *4* — preîncălzitor de agent termic; *5* — cuptor; *6* — compresor.

Acest principiu al pirolizei cu agent în stare afînată a fost aplicat în procedeul Lavroski-Brodski, care a fost realizat cu bune rezultate într-o instalație experimentală. Instalația (fig. 6) se compune, în

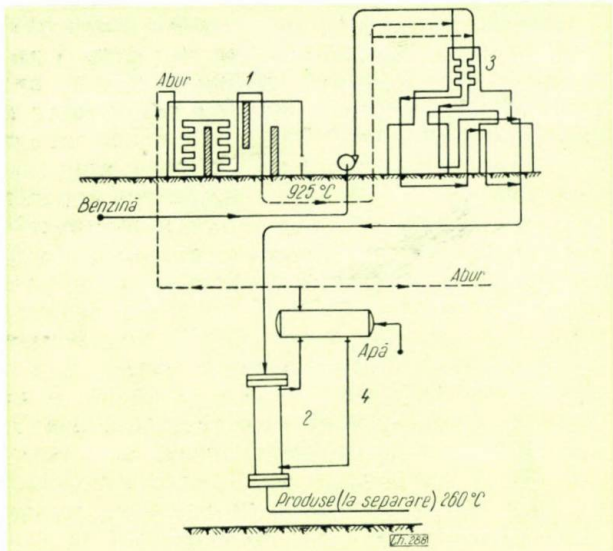


Fig. 7. Piroliză necatalitică, agent gazos (abur):
1 — cuptor de supraîncălzire a aburului; *2* — răcitor; *3* — cuptoare de piroliză; *4* — generator de abur (525—675°C) la presiune de 1,4 at.

principal, dintr-un încălzitor al agentului termic, prevăzut cu un cuptor producător de gaze fierbinți, și un reactor cu agent termic pulverulent (cocs petrolier).

Agentul termic cade lent din încălzitor în reactor, de unde, după ce a luat parte la reacție, este ridicat pneumatic, ca în instalațiile cu cuptoare termofor. Circulația agentului termic și a fluxului de materie primă se face în echicurent. Procedeul este adecvat pirolizei de gaze saturate.

Parametrii caracteristici, în ceea ce privește construcția, sînt mult diferiți de aceia din instalațiile similare, dar în care agentul termic este macrogranular. Temperatura la intrare în reactor, acolo unde se produce contactul, este în cazul etanului de circa 1 000°C, durata de contact este de 1—2 sutimi de secundă, iar raportul dintre cantitățile de agent termic și materia primă este foarte mare (circa 20:1). Rezultatele pirolizei sînt deosebit de interesante: peste 90% din etan se convertește în gaze bogate în alchene (60—65%) etenă și propenă.

Procedee cu agent termic gazos. Spre a folosi cele două avantaje pe care le aduc concomitent:

a) agenții termici gazoși (anume: transmisia rapidă a căldurii, datorită ușoarei difuziuni a agentului termic în masa fluxului gazos de materie primă);

b) coborîrea presiunii parțiale a acesteia din urmă, s-au elaborat numeroase procedee de piroliză prin încălzire cu substanțe gazoase. Dintre cele care au fost realizate la scară industrială sînt de luat în considerație procedeele de piroliză în care încălzirea se face cu abur sau cu gaze de combustie. Aceste procedee se caracterizează prin lipsa totală a cocsului din produsele de piroliză, fapt care se explică prin presiunea parțială foarte redusă a materiei prime, căci se lucrează cu raporturi molare foarte mari de agent termic față de hidrocarbură.

Dintre procedeele de piroliză cu agent termic gazos, cele mai importante ca răspîndire și ca rentabilitate sînt următoarele:

Procedeul de piroliză cu abur (tabela 1, 7) se aplică în instalații cu reactoare tubulare (fig. 7). Instalația se compune, în principal, dintr-un cuptor pentru supraîncălzirea aburului (t=900—950°C) și un reactor tubular pentru piroliză, urmate de sistemul de separare și de purificare a produselor.

Condițiile de lucru depind de materia primă (gaze, benzine, motorine) și sînt în general următoarele:

Materie primă, tip	Temperatură, °C	Presiune, torr	Durată de contact, s
Propan	690	8	0,8
Benzină grea	630	10	1,0
Motorină	550	10	1,0

Conversia materiei prime în gaze este de ordinul a 90, respectiv 70 și 55%, iar la etenă de 15 pînă la 20%. În comparație cu procedeele de piroliză în reactoare tubulare fără agent termic, procedeul acesta este superior în privința randamentului în etenă, ceea ce explică progresiva lui utilizare în industria petrochimică; sînt astăzi în funcțiune cel puțin 24 de unități, dintre care unele foarte mari (producție de etenă de 80 000 t/an). Consumul de energie termică este destul de scăzut: la producerea unei tone de alchene C_2—C_4 se consumă în medie

400 kg combustibil (10 000 kcal/kg), 25 kWh și 0,6 t abur. În cazul pirolizei cu agent termic granular (cazul procedeului Lurgi), consumurile sînt mai mari, și anume: 380 kg combustibil, 80 kWh și 0,8 t abur. În ambele cazuri, instalațiile cuprind generatoare de abur incluse în proces, ceea ce face ca peste 80% din căldura înglobată în produse la ieșirea din reactor să fie readusă sub formă de potențial de înalt nivel termic în circuitul procesului. Simplitatea tehnică a procesului și construcția robustă a instalației fac ca acest procedeu să fie preferat procedeelor cu încălzire prin agenți termici în stare solidă.

Procedeul de piroliză cu gaze de ardere (tabela 1, **8**) se aplică hidrocarburilor gazoase și benzinelor și se bazează pe încălzirea de scurtă durată (cîteva miimi de secundă), la temperaturi relativ foarte ridicate, de 1 900—2 000°C, urmată de o bruscă răcire. Încălzirea se face cu gaze provenind din arderea în oxigen sau în aer îmbogățit cu oxigen a unei părți din materia primă sau a unor gaze combustibile; arderea se produce în spații puternic termorefractare, construite din cărămizi de oxid de zirconiu. Agentul termic este în acest caz gazul de combustie.

Instalația cuprinde cuptoare tubulare pentru preîncălzirea materiei prime, a combustibilului și a oxigenului, precum și un reactor care este compus din trei părți distincte:

— camera de combustie;

— spațiul de amestec al gazelor de combustie cu materia primă (în cazul pirolizei propanului, combustibilul este tot propan, care arde în parte, excesul trecînd în spațiul următor);

— spațiul de reacție în care, dat fiind că volumul său este neschimbat, se produce piroliza mai adînc (cu producție mare de acetilenă), sau mai puțin adînc (cu producție mare de etenă), în funcție de debit și de raportul dintre agentul termic și materia primă.

Presiunea de regim este puțin deasupra celei ordinare; datorită raportului mic dintre materia primă și gazele de combustie (de la 1 la 1:15), presiunea parțială este numai de 50—100 torr.

Conversia la produse gazoase este foarte mare; atinge 80% fără formare de cocs. La o aceeași materie primă, raportul dintre acetilenă și etenă, datorită flexibilității instalației, poate fi reglat la valori cuprinse între 0,3:1,0 și 2,5:1,0. Acest raport este susceptibil de variații ce se datoresc și naturii materiei prime.

În concluzie, procedeul de piroliză cu gaze de ardere, caracterizat prin temperaturi foarte mari și durate foarte mici, poate produce cu precădere fie acetilenă, fie etenă. Deși prezintă avantajele unei flexibilități mult mai mari decît aceea a procedeelor cu agent termic solid și cu un consum foarte mic de combustibil, are însă dezavantajul unui consum mare de materiale scumpe (oțeluri aliate, mase refractare, sisteme complicate de automatizare).

Procedee de piroliză cu agent termic lichid. Se cunosc și s-au întrebuințat încă de mult, dar numai cu scopuri limitate, mici instalații de piroliză avînd ca agent termic metale topite. De curînd s-a construit o instalație (Monsanto), în care se barbotează propan prin plumb topit la temperaturi de circa 800°C. Pentru ca să nu se formeze cocs, durata de contact este de ordinul zecimilor de secundă.

Procedeul este simplu, dar are un randament termic scăzut, datorită transmisiei defectuoase de căldură.

Procedee catalitice

Pentru a ușura procesul de piroliză prin reducerea temperaturilor și a împiedica formarea de cocs, cît și pentru a realiza, concomitent cu scindarea producătoare de alchene inferioare, o aromatizare la hidrocarburi benzenice și naftalenice, s-au elaborat numeroase procedee de piroliză în prezență de catalizatori. Acțiunea acestora este puțin importantă în procesul de scindare; ea este însă determinantă în cel de-al doilea proces, în care se produce sinteza dienică (Diels-Alder), care are ca rezultat formarea de aromatice pe seama etenei și propenei, care se formează prin scindare. Aromatizarea se vădește prin existența în produsul final a numeroase aromatice mono- și policiclice, precum și a unui reziduu greu, de asemenea aromatic, și cu absența aproape totală a butadienei și a altor diene.

Piroliza catalitică este un proces specific pentru aromatizare, care însă interesează și producerea de etenă și propenă, dată fiind proporția mare de gaze bogate în alchene, care se obțin concomitent cu un produs lichid foarte bogat în aromatice.

În cele ce urmează, procedeele catalitice sînt diferențiate nu numai după natura catalizatorului, dar și după modul cum se face încălzirea, care constituie un criteriu de clasificare foarte utilizat.

Piroliza catalitică cu încălzire directă. Pentru crearea unor condiții optime fiecăruia dintre cele două procese arătate, s-a elaborat un procedeu de piroliză avînd cuprul drept catalizator (procedeul Catarol). La începuturile sale (1941), acest procedeu a fost dezvoltat pentru producerea de aromatice, dar de curînd, în instalațiile industriale existente, se dă o deosebită atenție și producerii concomitente de etenă și propenă. Cea mai adecvată materie primă pentru acest procedeu este fracțiunea medie cu puncte de fierbere între 100 și 260°C, obținută la distilarea țițeiului. Pe lîngă aromatizarea bazată pe sinteza dienică, se mai produce în acest caz și o aromatizare datorită dehidrogenării ciclanilor. Acest proces se bazează pe influența pe care o are natura benzinei asupra compoziției produsului final. Din benzine naftenice (țițeiuri neparafinoase) se obțin randamente în produse lichide, predominant aromatice, mai mari decît randamentele care se obțin din benzine saturate (țițeiuri parafinoase); din aceste din urmă benzine se obțin — cu bune randamente — produse gazoase, predominant alchenice.

Reiese deci că natura materiei prime poate determina producerea, cu precădere, a unuia sau altuia dintre procesele pirolitice.

Pentru oricare dintre materiile prime arătate, se folosesc instalații compuse în principal din:

— cuptor tubular de preîncălzire și piroliză, în care o parte din tuburi este umplută cu catalizator (sîrmă de cupru);

Tabela 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE PROCEDEELOR DE PIROLIZĂ PENTRU PRODUCEREA ETENEI ȘI PROPENEI

Nr. crt.	Instalația de piroliză				Materia primă	Regimul tehnologic				Produsele (la 100 kg materie primă)				
	Felul procesului chimic	Modul de încălzire		Denumirea procedeului industrial						gazoase		lichide		solide
		felul încălzirii	n ediul			t, °C	p, ata	σ, s	agent sau catalizator, V_v	%	componente	%	componente	%
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	termic	direct	cuptor tubular	Stone-Webster	propan	790	3,5	0,9	—	81,3	alchene 36,1 { C_2 25,7; C_3 8,3	15,7	—	3,0
2	termic	indirect	agent mobil granular (bile)	Phillips Petroleum (încălzitor cu bile)	etan	960–835	1,35	0,12	corindon	92,5	alchene 58,0 { C_2 56,2; C_3 1,0	6,1	predomină aromatice	0,8
3	termic	indirect	agent mobil granular (pietriș)	Socony Vac. oil (termofor)	propan	820	—	1,1	cuarț	92,7	alchene 50,8 { C_2 37,5; C_3 12,2	6,3	—	0,3
4	termic	indirect	agent mobil granular (bile de cocs)	Farbenwerke Hoechst (Kocker)	păcură	580	1,2	—	cocs (35:1)	14,0	alchene 7,0 { C_2 1,8; C_3 0,5	75,0	—	10,0
5	termic	indirect	agent mobil granular (nisip)	Lurgi-Ruhrgas (Sandkracker)	propan țiței	825 760	1,5 1,5	— —	cuarț cuarț	90,9 58,0	alchene 55,0 { C_2 39,0; C_3 12,0 alchene 42,0 { C_2 23,0; C_3 13,0	8,5 39,0	p.f. >200°C 6,2 p.f.<200°C 17,0	0,6
6	termic	indirect	agent mobil pulverulent (cocs)	Lavroski-Brodski	etan	1 000	—	0,01	cocs (20:1)	~92	alchene 63,8 { C_2 59,2; C_3 4,0	~5,0	—	2,7
7	termic	indirect	agent mobil gazos (abur)	Kellogg	propan	690	1–3	0,8	15:1	88	alchene 65 { C_2 44,0; C_3 16,1	10,5	predomină aromatice	0
					benzină grea	630	1–3	1,0	12:1	66	alchene 40 { C_2 22,5; C_3 12,0	33,0	predomină aromatice	0
					motorină	575	1–3	1,0	8:1	56	alchene 40 { C_2 21,3; C_3 14,6	43,0	predomină aromatice	0
8	termic	indirect și direct	agent mobil gazos (gaze de combustie)	Eastman	propan	1 980	1,2	0,005	N_2+CO_2	80	alchene 35 { C_2 30,0; C_3 1,0 acetilenă 25,0	18,0		0
					benzină	2 000	1,2	0,005	N_2+CO_2	70	alchene 50 { C_2 40,0; C_3 4,0 acetilenă 18,0	29,0	—	0
9	termo-catalitic	direct	catalizator solid fix (cupru sîrmă)	Catarol	benzină grea petrol ușor	650	1,5	3	cupru	62,4	alchene 26,7 { C_2 11,6; C_3 10,6	37,0	predomină aromatice	0
						640	1,5	30–60	cupru	49,4	alchene 26,4 { C_2 11,6; C_3 10,9	50,0	predomină aromatice	urme
10	termo-catalitic	indirect	catalizator mobil pulverulent (silice)	Tsutsumi	țiței	950–800	0,3	—	silice	70,1	alchene 57,6 { C_2 23,4; C_3 34,2	29,2	25,2% aromatice	0,4
11	termo-catalitic	indirect	catalizator mobil pulverulent (cocs)	AzNII-Aliev	păcură reziduu C.T.	700	1,2	12	$V_v = 4^{h-1}$	47,3	alchene 27,6 { C_2 15,7; C_3 8,7	39,4	p.f.<200°C 26,0 p.f.>200°C 13,4	13,3
						680	1,2	8	$V_v = 5^{h-1}$	36,2	alchene 19,6 { C_2 10,0; C_3 7,8	37,0	p.f.<200°C 11,0 p.f.>200°C 26,0	26,8
12	oxidant	direct	agent fix granular (bile)	Autoterm (Bartholomé)	etan	850–900	0,6	1,0	alumină (oxigen)	—	—	—	—	—
13	oxidant	direct	agent mobil granular (cocs)	Autoterm (B.A.S.F.)	țiței	725	—	1,0	O_2: țiței 0,4:1,0	109,1	alchene 45,0 { C_2 23,0; C_3 12,5 CO_2+CO 49,5 alte hidrocarburi 14,6	24,4	p.f.<200°C 14,0 p.f.>200°C 4,0 apă 6,4	4,5 (2,0)

— zonă intermediară;

— reactor de aromatizare, care este un vas cilindric în care se găsește, de asemenea, sîrmă de cupru;

— instalații anexe de răcire, separare și purificare a produselor.

În cuptorul tubular se desfășoară, în durate mici (sub 3 s), procesul endoterm de scindare catalitică la o temperatură de circa 600°C. În reactorul de aromatizare au loc respectivele fenomene (dehidrogenare și cuplare dienică), care în ansamblu sînt termoneutre, la temperaturi de circa 650°C și cu viteze de volum (spațiale) de 0,3—0,4 l/l.h. În aceste condiții relativ blînde, în care datorită prezenței catalizatorului viteza de reacție este totuși destul de mare, durata aromatizării este de 30—60 s.

Depunerea de cocs este mică, astfel încît ciclurile de fabricație sînt de 70—80 ore, inclusiv regenerarea catalizatorului.

Produsele sînt gaze alchenice și benzine aromatice în raport de greutate de 2:1, cînd materia primă este ușoară (benzină grea) și de 1:1 cînd materia primă este petrol (tabela 1). Etena și propena se obțin în părți egale, reprezentînd circa 10% din materia primă, oricare ar fi ea.

Procedeul, așa cum este realizat la scară industrială în unitățile recent construite, are o balanță termică foarte avantajoasă. Are însă dezavantajul, că producînd o gamă foarte largă de produse interesante (alchene de la C_2 la C_8, aromatice de la benzen la piren), separarea și purificarea produselor necesită o instalație foarte complicată, care devine rentabilă numai la unități mari (circa 50 000 t/an materie primă). Prin compoziția sa, amestecul de produse lichide este asemenea gudronului de huilă.

Piroliza catalitică cu încălzire indirectă. *Procedeul Tsutsumi.* Caracteristic pentru acest procedeu este faptul că piroliza se face în vid. El este realizat ca proces catalitic în instalații care cuprind în principal un încălzitor pentru catalizatorul granular și un reactor în care acesta este menținut în stare de « umflare ». Catalizatorul se scurge continuu în reactor în contracurent cu vaporii de hidrocarburi; el este recirculat cu ajutorul unui elevator mecanic.

Materia primă (uleiuri) se introduce în reactor în amestec cu abur supraîncălzit la circa 450°C; raportul abur: țiței este aproximativ 1,3: 1,0.

Catalizatorul intră în reactor cu temperatura de circa 1 200°C. Temperatura la care are loc reacția este cuprinsă și descrește între 950 și 800°C; presiunea absolută este de circa 200 torr, care este puțin mai mare decît cea din încălzitor.

Prin piroliza petrolului lampant (p. f. = 200—300°C) se obține un amestec de hidrocarburi gazoase (circa 70%, din care 50—60% sînt alchene) și lichide (circa 28%, din care 25% sînt aromatice); cocs se produce într-o proporție neînsemnată.

Catalizatorul folosit este silicea coloidală; tendința de formare a cocsului, ca urmare a prezenței acesteia, este frînată prin menținerea unei atmosfere de hidrogen în reactor. Randamentele sînt bune, dar costul de producție pare să fie relativ mare.

Procedeul AzNII-Aliev. Într-o instalație la scară industrială (Baku) se aplică un proces de piroliză catalitică a reziduurilor grele. Catalizatorul folosit este cocs petrolier în stare de pulbere. În condițiile în care se desfășoară procesul, cocsul are o acțiune

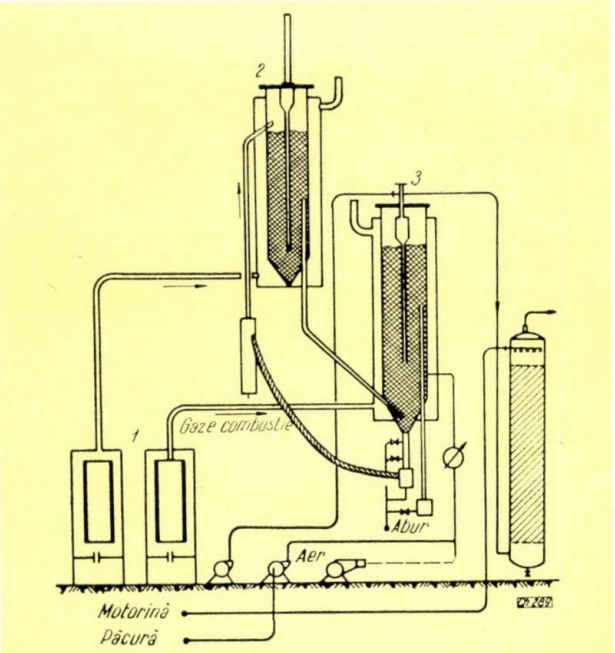
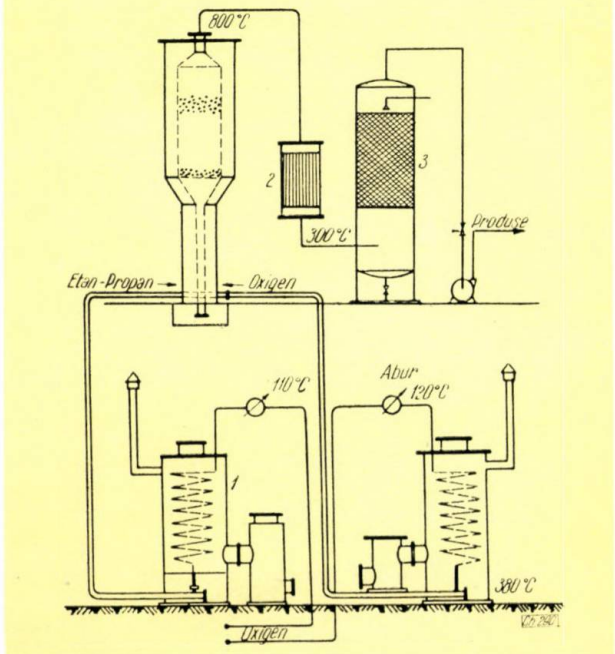


Fig. 8. Piroliză catalitică cu catalizator pulverulent, pseudofluid (cocs):
1 — cuptoare; *2* — regenerator; *3* — reactor.

Fig. 9. Piroliză oxidantă (autotermă), agent cu bile în strat fix:
1 — cuptoare de preîncălzire; *2* — reactor; *3* — turn de răcire.



catalitică asupra dehidrogenării alcanilor gazoși, care se obțin prin scindarea hidrocarburilor grele din materia primă. Rezultatele foarte bune (conversie la

gaze alchenice foarte mare în comparație cu aceea a altor procedee de piroliză a reziduurilor, tabela 1) îndreptățesc această explicație.

Instalația de piroliză este similară celor de cracare catalitică cu catalizator în strat pseudofluid, cu deosebirea că atît regeneratorul cît și reactorul sînt izoterme (încălzire prin manta, fig. 8).

Temperatura în reactor este în medie de 700°C, iar presiunea puțin mai mare ca cea ordinară; viteza de volum este relativ mică (4—5 l/l.h), iar durata de contact 5—12 s.

Randamentul în etenă și propenă depășește 25% (raportat la materia primă). Este de remarcat faptul că nu se produce acetilenă.

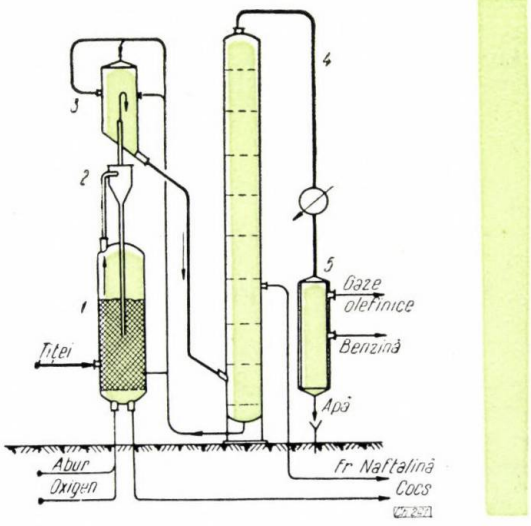


Fig. 10. Piroliză oxidantă, agent granular mobil (cocs): *1* — reactor; *2* — ciclon; *3* — răcitor; *4* — coloană de fracționare; *5* — separator.

Procedee de piroliză oxidantă. *Procedeul de dehidrogenare autotermă a etanului (Bartholomé).* Vechiul procedeu de piroliză prin ardere incompletă a hidrocarburilor a găsit în ultima vreme o aplicare interesantă la fabricarea etenei din gaze de sondă.

Într-o instalație (fig. 9) cu reactor ceramic (avînd ca umplutură bile de porțelan) se arde parțial amestec de etan și propan în oxigen pur. Se formează alchene C_2 și C_3, metan și oxizi de carbon ca produse principale; cocs se produce în cantitate neînsemnată. Condițiile de lucru sînt cele ale pirolizei în vid a etanului și propanului (800—900°C; 0,6 ata; contact 1 s). Procedeul are avantajul de a nu produce cocs, dar are și neajunsul unui randament relativ mic în alchene, precum și pe acela al unui consum mare de oxigen pur.

Procedeul de piroliză autotermă B.A.S.F. De curînd (1960) a fost pusă în funcțiune (Ludwigshafen) o instalație de producere a etenei prin piroliza autotermă a țițeiului dezbenzinat sau a reziduurilor. Instalația (fig. 10) este concepută în parte după principiul celor de cracare catalitică cu strat pseudofluid; oxidarea parțială se face într-un reactor în care se află ca masă de contact pulbere de cocs în stare afînată. Arderea cu oxigen pur a unei părți din cocsul format prin reacție produce căldura necesară procesului. Temperatura din reactor este cuprinsă între 700 și 750°C. Produsul pirolizei oxidante este un amestec asemănător gudronului de huilă și de gaze alchenice (35—40% etenă și propenă, 5% butene, 4,5% butadienă, 14% fracțiune benzenică și 4% aromatice polinucleare). Se obține, de asemenea, și un amestec de oxizi de carbon.

Prima instalație (20 000 t/an etenă) a dat rezultate termotehnice și economice foarte încurajatoare; o a doua instalație (100 000 t/an alchene gazoase) este în construcție.

Capacitatea de adaptare a procedeelor descrise la piroliza de materii prime variate. Flexibilitatea instalațiilor

Etenă sau propenă. Condițiile în care se desfășoară procesele de piroliză, îndeosebi temperatura și durata de încălzire, pot determina chiar și la aceeași conversie randamente foarte diferite. La o anumită materie primă, în domeniile normale de variație a parametrilor, temperaturile înalte și duratele mici produc mai multă etenă; temperaturile joase și duratele lungi duc, dimpotrivă, la formarea preponderentă de propenă.

Pentru a putea trece ușor de la o producție mare de etenă la una mare de propenă, în instalație trebuie să se poată schimba cu ușurință regimul tehnologic. Dacă variația temperaturii se face cu ușurință la oricare dintre instalațiile descrise, variația duratei constituie însă o problemă tehnică care este greu de soluționat în unele cazuri, și anume la instalațiile cu reactoare tubulare. Aceste instalații sînt simple, dar rigide și nu se pot utiliza decît la procese cu regim tehnologic cît mai puțin variat. În ceea ce privește producerea de alchene gazoase, trebuie luată în seamă și producerea de acetilenă, care ar putea să intereseze și care în multe procedee apare concomitent în produsul final. Pentru aceste cazuri pot fi utile procedeele specifice producerii concomitente de alchene și acetilenă (tabela 1, **8** și **13**).

Gaze sau lichide. Piroliza la gaze se face la temperaturi mari și durate scurte de contact; pentru producerea de lichide, condițiile sînt inverse. Atît regimul tehnologic cît și dimensiunile reactoarelor trebuie să fie adecvate acestor două moduri diferite de lucru. Instalațiile obișnuite sînt concepute pentru a prelucra o gamă destul de restrînsă de fracțiuni petroliere; sînt unele instalații pentru piroliză de gaze și benzină (volatilitate mare), altele pentru fracțiuni cu volatilitate mică (de la benzină grea la motorină) și mai sînt și altele construite special pentru piroliza pînă la cocsare a fracțiunilor reziduale (distilare atmosferică și în vid, cracare etc.).

Există procedee și instalații — special adaptate unor regimuri foarte variate — care pot pirogena, cu randamente alternativ optime pentru numeroase produse, orice fel de amestecuri de hidrocarburi. Dintre acestea sînt procedeele cu agent termic în cădere liberă, avînd o granulație suficient de mare pentru a putea vehicula tot cocsul ce se depune, cînd materia primă este « grea », și piroliza prelungită,

dar suficient de mică pentru a corespunde condițiilor de piroliză a materiilor gazoase: temperaturi mari și viteze mari (tabela 2).

Natura materiei prime. În instalațiile industriale, randamentele în etenă și propenă depind în mare măsură de natura chimică a materiei prime, dar și de gradul de volatilitate (exprimat în tehnică prin interval de fierbere sau greutate moleculară). Dacă se reprezintă grafic dependența dintre greutatea moleculară a materiei prime și randamentele în etenă, în propenă și în produse lichide (global), se poate conchide că:

— dacă se urmărește în principal producerea de etenă și propenă, sînt indicate ca materie primă fracțiunile gazoase saturate C_2—C_5 și gazolinele;

— dacă se urmărește producerea unei game mai mari de produse interesante, de pildă etenă, propenă și aromatice benzenice, materia primă indicată este amestecul de uleiuri medii (motorină și distilatul ce se obține la distilarea în vid a reziduurilor, fie în prealabil, fie chiar în instalația de piroliză).

Aceste două concluzii sînt trase fără a lua în seamă aspectul economic, care le-ar putea modifica, dacă materiile prime indicate nu ar fi disponibile.

Alegerea unui procedeu industrial de piroliză

Concluziile arătate sînt bazate pe considerații pur tehnologice, care ajută la găsirea căilor de alegere a

Tabela 2

PROCEDEE DE PIROLIZĂ ȘI MATERII PRIME

Caracteristica și denumirea procedeelor de piroliză	C_2	C_3	C_4	Benzină u.g.	Petrol	Motorină	Uleiuri grele	Reziduuri	Țiței
1. Procedee necatalitice :									
Încălzire directă cuptor tubular	×	×	×	×	×				
Încălzire indirectă bile corindon (Phillips)	×	×	×						
pietriș (Termofor)	×	×	×	×	×	×	×	×	×
bile de cocs (Hoechst)						×	×	×	×
nisip (Lurgi)	×	×	×	×	×	×	×	×	×
pulbere de cocs (Lavroski-Brodski)	×	×	×	×					
abur (Kellogg)	×	×	×	×					
gaze de combustie (Eastman)	×	×	×	×					
2. Procedee catalitice :									
cupru (Catarol)				×	×				
silice (Tsutsumi)		×	×	×	×	×			
cocs (AzNII-Aliev)						×	×	×	×
3. Procedee oxidante :									
dehidrogenare autotermă (Bartholomé)	×	×							
piroliză autotermă (B.A.S.F)							×	×	×

unuia sau altuia dintre procedeele existente și aplicate industrial. Alegerea se poate face numai cunoscînd și aspectul economic al ansamblului de condiții de funcționare a instalației, calculul economic fiind decisiv.

În acest calcul se iau în considerație următoarele criterii de alegere: materia primă existentă; sortimentul de produse urmărite, performanța necesară a instalației și nivelul de tehnicitate al complexului industrial în care unitatea de piroliză va lucra. De asemenea trebuie avute în vedere elementele de calcul al prețului de cost.

Criterii de alegere. *Materia primă.* Dintre procedeele industriale de piroliză, dintre care au fost prezentate sumar numai cîteva, și anume cele mai reprezentative din punct de vedere tehnologic, este de ales unul care să fie adecvat materiei prime disponibile.

În general, într-o prelucrare complexă, cum este industria de prelucrare a țițeiului, legată de industriile chimice, fracțiunile care pot fi cedate ca materie primă depind de schema generală a complexului. În unele unități complexe poate fi disponibilă, de exemplu, propena, în altele benzina dezaromatizată sau reziduurile de la cracarea termică. Cînd se concepe un plan general, se găsește o fracțiune sau mai multe fără utilizare optimă. Așa, de exemplu, prin anii 1955—1958, propanul era un deșeu; sinteza polipropilenei a schimbat complet situația. Pentru această fracțiune se alege un tip de instalație de piroliză care devine astfel un tampon în schema tehnologică generală.

Dacă însă, în decursul funcționării acestei instalații, se schimbă situația (de multe ori înainte ca ea să intre în funcțiune), instalația poate deveni inutilă, dacă profilul ei tehnic nu permite o schimbare de materie primă.

De aici se deduce că — în situația de tampon în care se află azi piroliza în complexul industriei de petrol și chimiei și ținînd seamă de materia primă — este indicat ca procedeul ales să fie unul dintre cele mai flexibile (tabelele 1 și 2).

Sortimentul de produse. Neprevăzutul poate schimba rolul și condițiile de lucru ale unei instalații de piroliză, nu numai din cauza schimbării forțate a materiei prime, dar și din cauza schimbării importanței economice a unora dintre produse. Ca exemplu poate fi dată schimbarea care s-a produs în ultimii ani în industria acetilenei. Crearea unor noi materiale plastice cu însușiri excepționale, cum sînt polimerii alchenelor C_2—C_4, și găsirea unor noi metode de fabricare a unor polimeri vinilici, folosind etena în locul acetilenei, au făcut ca aceasta din urmă să piardă întîietatea pe care o deținea în industria macromoleculelor. Acest fapt a avut ca urmare oprirea sau modificarea unor instalații de piroliză a metanului și de transformare a procedeelor de piroliză autotermă — de la producerea de acetilenă la aceea de etenă și propenă.

Schimbările în orientarea producției pot determina — și se cunosc numeroase cazuri — ca instalațiile existente să fie adaptate ușor și repede pentru alte fabricații analoge. Este cazul sintezei anhidridei ftalice; al dezalchilării toluenului, analogă cu aceea a alchilnaftalinelor; al dehidrogenării izopentanului, analogă cu aceea a butanului etc.

Este posibil ca un program de lucru, bazat pe piroliza la propenă, să trebuiască a fi modificat, înglobînd și piroliza de aromatizare. Din această cauză, la alegerea unui tip de instalație de piroliză trebuie avut în vedere ca ea să fie flexibilă și sub aspectul « produse ».

Capacitatea instalației. În condițiile de lucru ale unei instalații cu rol de tampon în schema tehnologică generală, este necesar ca ea să aibă și o flexibilitate cantitativă, adică să poată lucra și cu o capacitate redusă, fără ca fabricația să devină nerentabilă. Concepția de proiectare trebuie să fie condusă — în acest caz — pe principiul de a realiza fie o baterie de unități sau de părți de unități paralele, fie o unitate singură în care consumurile specifice de utilități și manoperă să fie sensibil constante atunci cînd prelucrarea se înjumătățește.

Prețurile de cost. O instalație foarte flexibilă, adică capabilă de a pirogena o gamă largă de fracțiuni petroliere și de a produce, după voie, mai multe produse, alternativ sau concomitent, este o instalație scumpă. Prețul de cost va fi grevat de o cotă mare de amortizare.

Pentru a evita consecințele unei investiții de acest fel, unele uzine petrochimice au construit mai multe unități mici specializate; așa, de pildă, o uzină are:

— o instalație de piroliză la temperatură medie, care produce propenă și aromatice;

— o instalație de piroliză la temperatură ridicată pentru producerea de acetilenă din metan;

— o instalație de piroliză autotermă a etanului pentru producerea de etenă pură.

Aceste trei unități fac parte dintr-un ansamblu industrial cu un profil perfect definit și stabil pentru o perioadă de ordinul a 15—20 ani. Astfel de combinații rigide sînt caracteristice industriilor de mare amploare și necesită investiții relativ mai mici.

Între aceste două cazuri-limită urmează să se situeze, în cadrul industriei petrochimice din R.P.R., viitoarele unități de piroliză, fiind necesar să se precizeze ce este mai potrivit condițiilor viitoare:

— investiții mari cu posibilități largi de utilizare a unor instalații flexibile, care să poată fi adaptate și unor situații neprevizibile, sau

— investiții mici, cu plan rigid de producție, cu preț de cost minim, dar cu riscul unei uzuri morale premature prin schimbare neașteptată de profil?

CONCLUZII

1. Piroliza fracțiunilor petroliere este unul dintre mijloacele moderne, poate cel mai economic, pentru producerea de etenă și propenă pure.

2. Există procese de piroliză prin care se pot produce numai etenă sau amestecuri de etenă și propenă, în proporție variabilă, după voie. Sînt și procese prin care se produc game largi de produse de la metan la gudron bogat în aromatice, ceea ce face necesară existența unei instalații ample de fracționare și purificare a produselor.

3. Procesele de piroliză cele mai utilizate și rentabile se desfășoară necatalitic (termic), catalitic (pirocatalitic) și autoterm (pirolitic-oxidant). Prin toate aceste trei feluri de procese se pot obține, cu randamente satisfăcătoare, etenă și propenă.

4. Materiile prime petroliere pot da, prin piroliză, cu atît mai multă etenă și propenă cu cît greutatea lor moleculară este mai mică.

5. Procesele de piroliză, și îndeosebi cele pirocatalitice, cînd materia primă este o fracțiune petrolieră cu greutate moleculară medie mai mare de 100, produc amestecuri de hidrocarburi lichide și solide cu caracter predominant aromatic, în proporții interesante pentru o producție industrială.

6. Instalațiile în care se realizează procesele de piroliză sînt din punct de vedere tehnic de două feluri: cu încălzire directă (reactoare tubulare sau autoterme) și cu încălzire indirectă (reactoare cu agent de încălzire fix sau mișcător). Cele dintîi sînt mai simple, dar au flexibilitate redusă; celelalte, dimpotrivă.

7. Datorită modului de încălzire, naturii și formei agentului termic, precum și sistemului de evacuare a produselor de piroliză din zona de reacție, procedeele industriale de piroliză sînt mai mult sau mai puțin adaptabile la orice materie primă. Dintre procedeele expuse sumar în această lucrare, două au o utilizare generală; celelalte sînt adaptabile fie numai gazelor sau benzinelor, fie numai uleiurilor grele și reziduurilor.

8. Alegerea unuia sau altuia dintre procedeele industriale existente se poate face pe criteriile combinate, în care rolul important îl au:

— materia primă disponibilă azi și în viitorii 10—15 ani;

— gradul de flexibilitate (natura și cantitatea produselor urmărite);

— modul de planificare a costurilor și repartiția lor în investiții și exploatare.

9. Pentru R.P.R. nevoia de unități de piroliză în combinatele petrochimice este indiscutabilă. Ele sînt baza industriei organice de sinteză și, în lipsa unei industrii carbochimice suficient de dezvoltate, ele vor deveni și una dintre sursele de producere de aromatice benzenice și naftalenice.

N. Petrescu

Legătura dintre cursurile de tehnologie chimică și tehnica proiectării

Proiectarea instalațiilor pentru produse chimice constituie una dintre cele mai importante sarcini pe care inginerii chimiști sînt chemați să le îndeplinească, în legătură cu dezvoltarea considerabilă a industriei chimice a țării noastre, prevăzută în directivele Congresului al III-lea al P.M.R. și în planul șesenal și în cel de perspectivă.

Este deci firesc să existe preocuparea de a se da viitorilor ingineri chimiști pregătirea teoretică de bază necesară pentru îndeplinirea acestei sarcini.

Scopul acestei lucrări este de a scoate în evidență legătura dintre cursurile de tehnologie chimică — precum și alte cursuri ce se predau la Facultatea de chimie industrială — și activitatea de proiectare.

1. Sarcinile inginerului chimist în legătură cu proiectarea instalațiilor pentru produse chimice

Pentru a putea atinge cît mai bine scopul propus, este desigur necesar a se arăta pe scurt din ce constă și cum se desfășoară proiectarea instalațiilor pentru produse chimice. Se precizează că va fi vorba numai de instalațiile tehnologice, nu și de lucrările cu caracter mai general, care intervin în orice uzină, cum ar fi de exemplu: clădirile, rețelele de utilități, instalațiile de ventilație și altele.

Elaborarea proiectului unei instalații pentru produse chimice cuprinde următoarele faze principale de lucru:

1. Elaborarea schemei tehnologice.
2. Întocmirea fișelor tehnice ale utilajelor.
3. Întocmirea proiectelor de execuție a utilajelor.
4. Întocmirea proiectului de ansamblu și montaj.

Dintre acestea, elaborarea schemei tehnologice și întocmirea fișelor tehnice ale utilajelor intră integral în sarcina și competența inginerului chimist. Întocmirea proiectelor de execuție a utilajelor nu intră — de regulă — în sarcina inginerului chimist și de aceea nu ne vom ocupa de ele. În ceea ce privește proiectele de ansamblu, inginerul chimist trebuie să colaboreze îndeaproape la întocmirea lor.

Pentru a înțelege mai bine în ce constă fiecare dintre fazele de lucru care cad în sarcina inginerului chimist, vom examina sumar o instalație dintre cele mai simple, de exemplu instalația pentru sinteza acetatului de vinil.

Datele mai importante în legătură cu această sinteză sînt:

a) Reacția de formare:

$$C_2H_2 + CH_3COOH \underset{}{\overset{\sim 200^\circ C}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_3 - 26 \text{ kcal.}$$

Reacția are loc în fază gazoasă, în prezența unui catalizator (acetat de Zn pe suport de cărbune activ).

b) Fiind vorba de o reacție reversibilă și exotermă, conversia acidului acetic în acetat de vinil va fi cu atît mai mare, cu cît excesul de acetilenă va fi mai mare și temperatura mai scăzută (conform legii maselor și principiului lui Le Châtelier).

c) Pentru ca viteza reacției să fie însă satisfăcătoare, este nevoie ca temperatura de lucru să nu scadă sub 180°C, dar nici să nu depășească 220°C, deoarece catalizatorul este sensibil și se degradează la temperaturi mai ridicate.

d) Cîtă vreme nu se atinge echilibrul reacției (și acesta este cazul practic), conversia acidului acetic (în acetat de vinil) va depinde și de durata de contact.

e) Pentru raportul molar, acetilenă la acid acetic, egal cu 8:1 și pentru o durată de contact de 8 s, conversia acidului acetic este de circa 60%.

f) Apa care ar putea proveni din umiditatea acetilenei dă loc la reacții secundare, prin care se

* Referat prezentat la Consfătuirea *„Pregătirea tehnologică și economică a studenților în Facultățile de chimie industrială"* București 1962.

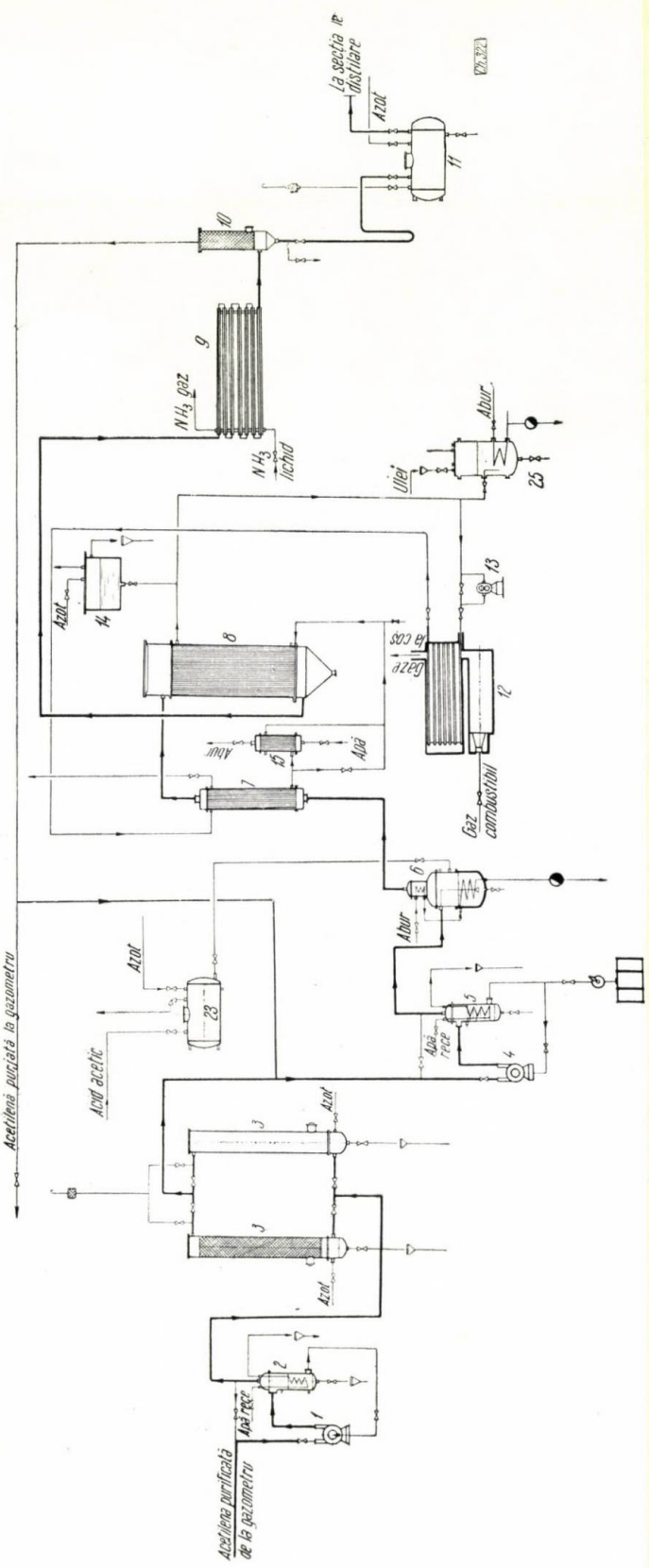


Fig. 1. Schema preliminară a instalației pentru sinteza acetatului de vinil:

1 — suflantă cu inel de apă; *2* — separator de faze; *3* — uscător cu NaOH; *4* — suflantă cu inel de ulei; *5* — separator de faze; *6* — evaporator de acid acetic; *7* — schimbător de căldură; *8* — reactor; *9* — răcitor cu amoniac; *10* — separator de faze; *11* — rezervor de acetat de vinil brut; *12* — cuptor pentru ulei; *13* — pompă de ulei; *14* — vas de expansiune; *15* — răcitor pentru ulei; *23* — rezervor de acid acetic.

formează acetaldehidă și alte combinații, care dăunează bunului mers al procesului tehnologic.

1. Elaborarea schemei tehnologice

Ținînd seamă de datele expuse, se poate întocmi schema tehnologică preliminară (fig. 1), potrivit căreia procesul tehnologic decurge astfel:

Acetilena purificată proaspătă, dintr-un gazometru, este aspirată de o suflantă cu inel de apă *1* și refulată prin separatorul de faze *2* și prin unul din uscătoarele cu NaOH solid *3*, în conducta de aspirație a suflantei *4*, cu inel de motorină. Aceasta împinge în instalație și acetilena nereacționată, care trebuie reciclată. Acetilena refulată trece prin separatorul de faze *5* și intră în evaporatorul de acid acetic *6*, care este încălzit la circa 80°C, printr-o serpentină cu abur. Acetilena, barbotînd prin acidul acetic, se saturează cu vapori de acid, formînd un amestec omogen, cu raportul molar prescris (8:1). Acest amestec se încălzește pînă la circa 180°C, în schimbătorul de căldură *7*, cu ajutorul unui circuit de ulei cald. Amestecul cald de gaze trece apoi prin reactorul tubular *8*, care este termostatat la temperatura optimă (circa 200°C) prin circulație de ulei (printre țevi). Catalizatorul este așezat în țevi prin care circulă amestecul de gaze. Amestecul gazos, ieșit din reactor și conținînd acetatul de vinil format, este răcit la circa —30°C, cu amoniac lichid, în răcitorul *9*, după care trece în separatorul *10*, din care se elimină condensatul constînd din acetatul de vinil format și acidul acetic nereacționat. Acest amestec este condus în rezervorul de acetat de vinil brut *11*, iar acetilena nereacționată reintră în circuit prin suflanta *4*. Circuitul de ulei pentru încălzirea amestecului de acetilenă și acid acetic și pentru termostatarea reactorului cuprinde următoarele utilaje: cuptorul *12*, pentru încălzirea uleiului, pompa de circulație *13*, vasul de expansiune *14* și răcitorul *15* (care poate fi în același timp și generator de abur) și rezervorul *25* pentru ulei.

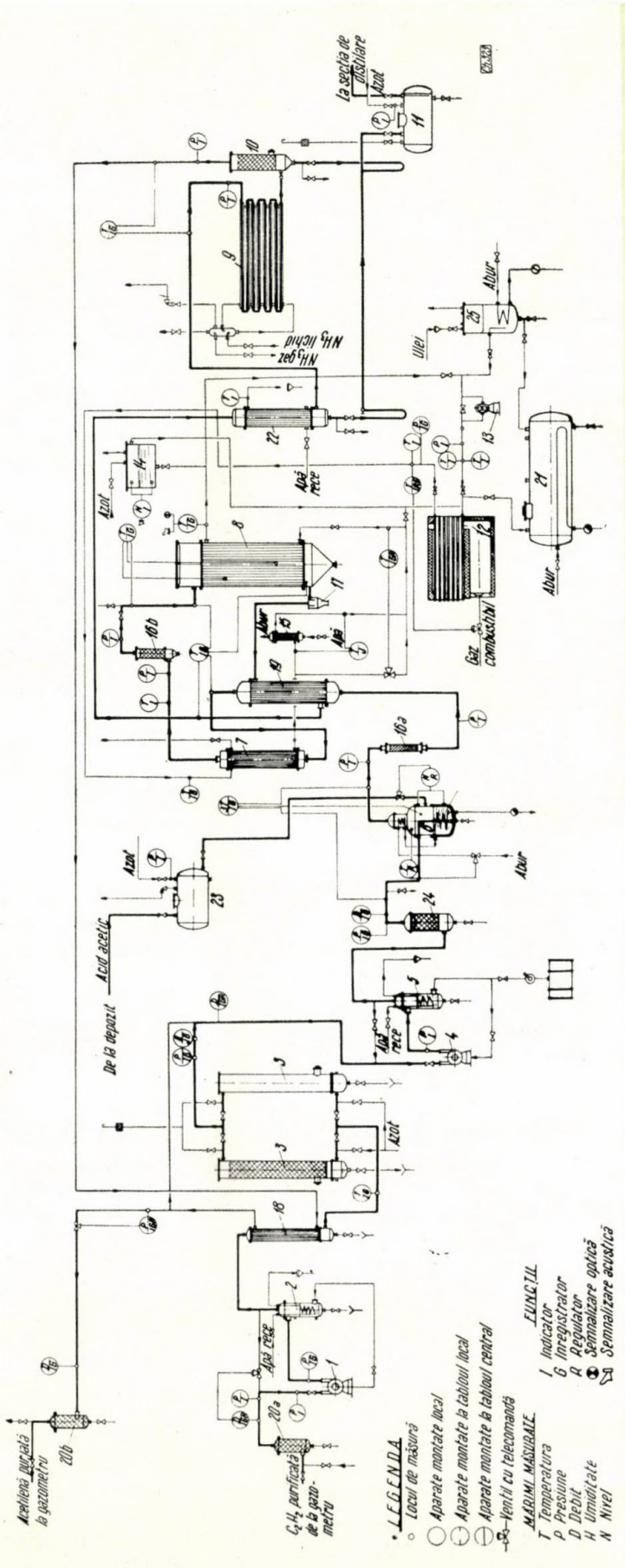


Fig. 2. Schema tehnologică a instalației pentru sinteza acetatului de vinil:

1 — suflantă cu inel de apă; *2* — separator de faze; *3* — uscător cu NaOH; *4* — suflantă cu inel de ulei; *5* — separator de faze; *6* — evaporator de acid acetic; *7* — schimbător de căldură; *8* — reactor; *9* — răcitor cu amoniac; *10* — separator de faze; *11* — rezervor de acetat de vinil brut; *12* — cuptor pentru ulei; *13* — pompă de ulei; *14* — vas de expansiune; *15* — răcitor pentru ulei (generator de abur); *16* — separator de cuprene; *17* — separator de praf; *18* — răcitor de acetilenă; *19* — preîncălzitor de acetilenă; *20* — coloană de oprire a exploziei; *21* — rezervor avarii; *22* — răcitor preliminar; *23* — rezervor de acid acetic; *24* — separator de ceață; *25* — rezervor de ulei.

Elaborarea acestei scheme implică rezolvarea celor mai importante probleme ale procesului tehnologic, și anume:

— uscarea acetilenei;

— vaporizarea acidului acetic;

— amestecarea reactanților și realizarea raportului molar optim;

— încălzirea amestecului de sinteză;

— realizarea temperaturii optime pentru reacție;

— separarea produsului din gazele de reacție;

— recircularea și în general vehicularea acetilenei.

Schema preliminară corespunde în linii mari cerințelor pentru sinteza acetatului de vinil. Această schemă este însă departe de a fi completă și nu corespunde încă procesului tehnologic, așa cum acesta trebuie să decurgă într-o instalație industrială. Schema tehnologică completă (fig. 2) cuprinde în plus o serie de utilaje și aparate, care pot fi împărțite în patru categorii, și anume:

a) Utilaje pentru operații de mai mică importanță, care au putut fi scăpate din vedere la elaborarea schemei preliminare. În această categorie intră:

— Separatorul de ceață *24*, în care se reține picăturile foarte fine de ulei, antrenate de acetilenă.

— Separatoarele de cuprene (polimeri solizi ai acetilenei), care pot înfunda conductele și mai ales stratul de catalizator (*16 a* și *b*).

— Separatorul de praf *17*, în care se separă praful de catalizator antrenat, în mică măsură, de către gazele ce ies din reactor.

b) Utilaje necesare pentru îmbunătățirea economicității procesului tehnologic, ca:

— Răcitorul *18* pentru acetilena proaspătă. Răcirea se face prin schimb de căldură cu acetilena rece reciclată și are drept scop reducerea umidității acetilenei (prin condensarea și separarea apei) și, ca urmare, reducerea consumului de NaOH pentru uscare.

— Preîncălzitorul de acetilenă *19*, în care se recuperează căldura sensibilă a gazelor de reacție.

— Răcitorul preliminar *22* pentru gazele de reacție, în care acestea sînt răcite cu apă proaspătă, pînă la circa 30°C, reducînd astfel sarcina răcitorului cu amoniac lichid, a cărui exploatare este mai costisitoare.

c) Aparate pentru control și automatizare, cu ajutorul cărora se asigură buna desfășurare a procesului tehnologic. Principalele mărimi care influențează mersul procesului sînt reglate automat. Unele mărimi sînt reglate indirect prin reglajul altei mărimi. Așa, de exemplu, reglajul raportului molar acetilenă/acid acetic se asigură prin reglajul temperaturii în spațiul de vapori al evaporatorului, întrucît — la saturație și la o presiune dată — conținutul de vapori al unui gaz depinde de temperatură.

d) Utilaje cerute de tehnica securității și protecția muncii, în care intră:

— Coloanele *20* pentru oprirea exploziei, necesare pentru împiedicarea propagării unei eventuale deflagrații a acetilenei, în afara, ori din afara instalației de acetat de vinil.

— Rezervorul de avarii *21*, în care — în caz de incendiu, ori avarii — pot fi scurse imediat toate materialele inflamabile din instalație.

Trebuie spus că măsurile de tehnica securității și protecția muncii nu se limitează la introducerea în instalație a utilajelor menționate. O bună parte dintre problemele de tehnica securității se rezolvă cu ajutorul aparatelor de automatizare și control, precum și prin modul de construcție a utilajelor productive. Așa de exemplu, suflantele pentru acetilenă sînt de tipul cu inel de apă, pentru a se evita frecările și supraîncălzirile, iar utilajele pentru acetilenă concentrată sînt dimensionate astfel ca să reziste la presiunea de explozie a acetilenei.

Se menționează că schema tehnologică descrisă nu redă în mod obligatoriu instalațiile industriale actuale de acetat de vinil, ci trebuie considerată doar ca un exemplu dintre multe alte scheme posibile, întrucît unele probleme ale procesului tehnologic pot avea mai multe soluții acceptabile.

Definitivarea schemei tehnologice necesită îndeosebi:

— cunoașterea proceselor care intervin în fabricație, în cele mai mici amănunte;

— cunoașterea metodelor și aparatelor de control și automatizarea;

— întocmirea calculelor tehnologice preliminare;

— dimensionarea aproximativă a utilajelor.

Acest lucru poate fi mai bine înțeles din cîteva exemple. Astfel:

— Pentru a se prevedea preîncălzitorul de acetilenă în vederea recuperării căldurii gazelor de reacție calde, este nevoie să se știe dacă recuperarea acestei călduri este necesară și dacă este economică, ceea ce nu se poate afirma a priori, ci numai pe baza unui bilanț termic al schimbătorului de căldură respectiv.

— Soluția uscării acetilenei cu sodă caustică nu poate fi acceptată decît după ce se stabilește consumul de sodă pentru această operație.

Toate acestea necesită calcule destul de laborioase.

2. Întocmirea fișelor tehnice ale utilajelor

După elaborarea schemei tehnologice, inginerului chimist îi revine sarcina de a întocmi fișele tehnice ale utilajelor. Aceste fișe servesc pentru întocmirea proiectelor de execuție și ele trebuie să cuprindă cel puțin:

a) O schiță din care să reiasă clar principiul de construcție și de funcționare a utilajului.

b) Calculele care au condus la dimensionarea tehnologică a utilajului.

c) Dimensiunile definitive stabilite și necesare pentru buna funcționare din punct de vedere tehnologic.

d) Indicarea materialului de construcție.

Examinînd sumar utilajele cuprinse în instalația pentru sinteza acetatului de vinil, se pot face următoarele constatări mai importante:

a) Cele mai multe dintre utilaje servesc pentru procese fizice și nu sînt specifice fabricației acetatului de vinil.

b) Singurul aparat specific mai important este reactorul.

c) Mai toate utilajele pentru procese fizice pot fi proiectate fără a se cere date speciale, ci numai cu ajutorul cunoștințelor generale inginerești, și îndeosebi a celor de « operații și utilaje în industria chimică ».

d) Pentru proiectarea reactorului, în schimb, sînt necesare date speciale și cunoștințe avansate în legătură cu cinetica procesului chimic respectiv și cu transferul termic în condițiile speciale din reactor. În multe cazuri însă, cunoștințele teoretice nu sînt suficiente pentru justa dimensionare a reactoarelor, ci sînt necesare și date experimentale.

Trebuie subliniat faptul că reactoarele — deși intervin în număr redus în instalații, uneori cîte unul singur — reprezintă aparatele cele mai caracteristice și cele mai importante din instalațiile pentru produse chimice.

3. Întocmirea proiectelor de execuție a utilajelor

După cum s-a arătat această operație nu intră — de regulă — în sarcina inginerului chimist.

4. Întocmirea proiectului de montaj

În cadrul proiectului de montaj al instalațiilor pentru produse chimice se rezolvă următoarele probleme mai importante:

a) Amplasamentul și îndeosebi poziția relativă a utilajelor.

b) Dimensionarea și traseul conductelor.

c) Sprijinirea utilajelor și conductelor.

Urmează apoi reprezentarea instalației în desene de execuție, conform normelor de desen tehnic.

Poziția relativă a utilajelor și dimensionarea conductelor fiind în legătură directă cu procesul tehnologic, este necesar ca problemele respective să fie rezolvate de către inginerul chimist însuși, sau cel puțin sub controlul și cu participarea lui, astfel încît să se asigure în primul rînd cerințele procesului tehnologic și ale tehnicii securității și protecției muncii. După aceasta se vor putea urmări

și alte obiective, ca: economisirea spațiului clădit, buna deservire, accesul convenabil în toate punctele instalației, ușurința montajului etc.

II. Legătura dintre cursurile de specialitate ale Facultății de chimie industrială și tehnica proiectării

După cele arătate pînă acum, se va putea pune mai ușor în evidență legătura dintre cursurile de specialitate ale Facultății de chimie industrială și tehnica proiectării.

Prima fază de lucru, elaborarea și definitivarea schemei tehnologice, pune inginerului chimist o serie de probleme foarte variate, care însă — cel puțin la prima vedere — par a fi destul de simple. Ele nu sînt însă chiar așa de simple cum par atunci cînd, o dată cu enunțarea lor, se dau și soluțiile respective. Ca să ne dăm mai bine seama de acest lucru, este suficient să ne gîndim, de exemplu, ce ar face un inginer mecanic căruia i s-ar cere să întocmească o astfel de schemă tehnologică. El s-ar găsi, desigur, în mare dificultate, cu toate că posedă o bună pregătire generală tehnică și cunoștințe de fizică la fel de bune ca și inginerii chimiști, iar majoritatea proceselor care intervin în fabricația produselor chimice sînt — după cum s-a văzut — procese fizice.

Rezultă că pentru a putea elabora schemele tehnologice ale instalațiilor pentru produse chimice este nevoie de o pregătire deosebită. Această pregătire se dă viitorilor ingineri chimiști printr-o serie de cursuri de specialitate și în primul rînd prin cursurile de tehnologie chimică.

Aceste cursuri dau posibilitatea studenților să înțeleagă pe deplin noțiunea de proces tehnologic; să vadă care sînt problemele ce se pun la elaborarea unei scheme tehnologice și care sînt soluțiile optime ale acestor probleme; să-și reîmprospăteze și să aplice cunoștințele de la cursurile cu caracter mai general, și îndeosebi cele de fizică și de chimie.

Tratînd fabricația celor mai importante produse chimice, cursurile de tehnologie dau studenților cunoștințe amănunțite asupra proceselor tehnologice cu cea mai largă dezvoltare și aplicație în sectorul industriei chimice, și, totodată, le oferă exemplele cele mai instructive de procese și scheme tehnologice.

Desigur că nu se poate aștepta ca în cursurile de tehnologie chimică să fie tratate fabricațiile tuturor produselor chimice. Acest lucru nu este nici posibil, nici necesar. Nu este posibil din cauza numărului considerabil și în continuă creștere al produselor chimice, și nu este necesar deoarece, pe de o parte, nu toți inginerii chimiști vor fi chemați să proiecteze instalații pentru toate produsele chimice, iar pe de altă parte, în momentul începerii unei proiectări, este nevoie — în orice caz — să se restudieze toată documentația referitoare la fabricația respectivă.

În multe cazuri, și anume pentru produsele noi, documentația cerută de proiectare necesită lucrări sistematice de cercetare și experimentare a operațiilor principale și uneori chiar a întregului proces tehnologic.

Este necesar să se rețină faptul că întocmirea unei scheme tehnologice solicită nu numai cunoștințele de tehnologie chimică, ci — direct sau indirect — mai toate cunoștințele care intră în pregătirea inginerului chimist. Îndeosebi trebuie subliniată importanța cursului de « Operații și utilaje în industria chimică », întrucît la elaborarea unei scheme tehnologice trebuie să se știe și să se hotărască definitiv ce utilaje va cuprinde instalația și cum vor putea fi proiectate și construite aceste utilaje.

Trebuie menționată, de asemenea, necesitatea cunoștințelor de automatizare și control.

În ceea ce privește întocmirea fișelor tehnice ale utilajelor, baza teoretică necesară pentru efectuarea acestei categorii de lucrări este acoperită în proporție foarte mare de cursul de « Operații și utilaje în industria chimică ». Și aici trebuie spus că vor fi solicitate și cunoștințele de la alte cursuri, chiar cele nespecifice Facultății de chimie industrială. Așa, de exemplu, cunoștințele de rezistența materialelor și de organe de mașini — a căror aplicare nu intră, de regulă, în sarcina inginerului chimist — îl pot ajuta la elaborarea fișelor tehnice ale utilajelor, căci soluțiile tehnologice propuse vor ține seamă și de condițiile constructive și de rezistență. În acest sens se pot da numeroase exemple concrete. Unul dintre cele mai simple este, bunăoară, acela al reactoarelor și în general al vaselor ce trebuie încălzite cu vapori de apă de presiune înaltă.

Inginerul chimist va ști și va propune de la început ca încălzirea să nu se facă prin « manta de abur », care constituie o soluție oneroasă, ci prin țevi sau serpentine de abur, și va căuta să armonizeze această soluție cu cerințele tehnologice. Iar dacă această armonizare nu este posibilă, va ști că trebuie să renunțe la încălzirea cu vapori de apă și să adopte alte metode de încălzire (vapori de ditolilmetan, încălzire cu gaze calde și altele).

În legătură cu întocmirea proiectului de montaj al instalațiilor, la care inginerul chimist trebuie să participe (după cum s-a arătat), trebuie observat în primul rînd că această categorie de lucrări nu are un curs corespunzător în programa analitică a Facultății de chimie industrială. Pentru îndeplinirea sarcinilor sale privind întocmirea proiectului de montaj, inginerul chimist va trebui să folosească cunoștințele generale, și îndeosebi cele de fizică, rezistența materialelor, organe de mașini, desen tehnic și practica de uzină.

În legătură cu desenul tehnic, se observă că unii studenți ai Facultății de chimie industrială subapreciază importanța acestei discipline.

Desenul tehnic este, de fapt, un limbaj — în parte rațional, în parte convențional — folosit între toți aceia care trebuie să participe la realizarea unei lucrări tehnice, începînd cu proiectarea și sfîrșind cu punerea ei în funcțiune. Cine nu cunoaște bine acest limbaj va fi, desigur, împiedicat în folosirea celorlalte cunoștințe ale sale.

III. Considerații finale

Înainte de a încheia această sumară expunere, doresc a atrage atenția asupra unor fapte pe care le consider importante și a căror cunoaștere ar putea

folosi viitorilor ingineri chimiști care se vor încadra în munca de proiectare.

La noi în țară învățămîntul politehnic superior și condițiile de învățămînt au progresat în măsură considerabilă în anii puterii populare.

Cunoștințele teoretice predate azi în Facultatea de chimie industrială ating cel mai înalt nivel științific și constituie baza teoretică pe deplin satisfăcătoare pentru activitatea inginerească în general și pentru cea de proiectare în special.

Această activitate necesită o calificare înaltă și incumbă o mare răspundere. Costul instalațiilor, capacitatea lor de producție și calitatea produselor depind în cea mai mare măsură de soluțiile găsite și adoptate de proiectant la întocmirea proiectelor respective.

Pentru a putea găsi soluții sigure și bune este, în genere, necesar ca viitorii ingineri chimiști proiectanți să-și consolideze și completeze cunoștințele printr-o practică efectivă de uzină, precum și prin urmărirea publicațiilor tehnice și științifice din domeniul în care sînt chemați să activeze.

Rostul și necesitatea practicii de uzină se pot înțelege mai bine dacă se ține seamă de următoarele fapte:

1. Proiectarea și realizarea fizică a unei instalații pentru produse chimice necesită și o serie de cunoștințe foarte amănunțite în legătură cu construcția și funcționarea ei, cunoștințe care, din cauza numărului lor foarte mare și a caracterului lor eminamente practic, nu pot fi predate în școală.

2. Problemele de tehnica securității și protecția muncii, care trebuie rezolvate în măsură pe deplin satisfăcătoare în cadrul oricărui proiect, nu pot fi bine sesizate și înțelese decît prin practica efectivă de uzină.

3. Spre deosebire de activitatea școlară, în activitatea practică greșelile de cifre sînt foarte grave, chiar dacă metodele de calcul folosite sînt bune. Pentru evitarea acestui fel de greșeli, este nevoie de numeroase aplicații efective gradate și de acumularea unei serii cît mai mari de date practice, folositoare pentru verificare și orientare.

4. Practica de uzină dă posibilitatea unei mai bune înțelegeri a fenomenelor principale descrise în cursuri, precum și de a sesiza fenomenele de mai mică importanță, care — din această cauză — nu sînt totdeauna menționate (în cursuri), dar care nu pot fi ignorate atunci cînd se proiectează o instalație industrială.

Cele arătate cu privire la importanța și necesitatea practicii nu trebuie în nici un caz înțelese în sensul unei diminuări a importanței cunoștințelor teoretice, sau ca o rezervă față de acestea.

Cunoștințele teoretice constituie un instrument puternic pentru rezolvarea problemelor tehnice și reprezintă contribuția științei la progresul tehnic. Fără aplicarea cunoștințelor teoretice progresul tehnicii ar fi mult mai lent și în cele mai multe cazuri nu ar putea depăși un anumit nivel.

Inginerii chimiști trebuie să caute — în toate împrejurările — să folosească și să pună în valoare cunoștințele teoretice generale și speciale, însușite în cursul pregătirii lor, aplicîndu-le cu încredere, cu discernămînt și simț de răspundere.

La Academia de științe din Varșovia s-a pus la punct un nou procedeu pentru prepararea borului elementar, cu o puritate corespunzătoare utilizării acestuia la semiconductoare. Procedeul constă în realizarea unui amestec de acid boric și carbon pulverizat, care este tratat cu clor la temperatura de 700°C, cu formare de triclorură de bor și oxid de carbon. După purificarea triclorurii de bor, prin distilare fracționată la temperaturi foarte joase, aceasta este redusă într-un tub de cuarț la temperaturi variind între 1 100 și 1 200°C, cu ajutorul unui curent de hidrogen în exces. Borul obținut în aceste condiții nu conține decît sub 0,01% siliciu și sub 0,00001% mangan.

Paraaminobenzoatul de gliceril a început să fie larg utilizat ca agent protector al pielii împotriva arsurilor provocate de radiațiile solare. Fiind solubil în alcool, glicerină, amestec apă-alcool, apă-glicerină, propilenglicol, polietilenglicol etc., el se înglobează ușor în creme și în loțiuni care, întinse pe piele, după eliminarea solventului formează un film subțire protector. Paraaminobenzoatul de gliceril permite trecerea razelor ultraviolete cu o lungime de undă mai mare de 3 200 Å, bronzînd pielea fără a o irita, și filtrează razele ultraviolete cu lungimi de undă cuprinse între 2 900 și 3 200 Å, care provoacă iritații. Experiențele efectuate pînă acum au dovedit că acest produs nu provoacă fenomene de intoleranță.

J. 6029/63

Îngrășăminte mixte cu microelemente

S. Benari, V. Preda, M. Man și A. Popescu

Într-un articol precedent au fost trecute în revistă posibilitățile obținerii îngrășămintelor cu microelemente, în țara noastră, din deșeurile din industrie [1].

Literatura de specialitate recentă arată totodată că amestecurile de microelemente cu îngrășăminte cunoscute au căpătat o dezvoltare importantă, studiile fiind axate în special pe considerentele de compatibilitate între sărurile diferitelor microelemente și îngrășămintele simple cunoscute.

Un alt factor care a fost luat în considerație este și eficiența cantităților mici de elemente amestecate sau introduse în masa îngrășămintelor cunoscute.

Rămîne totuși de rezolvat o serie de probleme privind solubilitatea amestecurilor de îngrășăminte cu microelemente, respectiv necesitatea adăugării unor aditivi solubili în apă, apoi transformarea în frite mai puțin solubile, care să se descompună în timp [2].

Ideea amestecurilor microelementelor cu îngrășămintele simple are la bază faptul că îngrășămintele obținute prin sinteză chimică, ca fosfații de amoniu, azotatul de amoniu, ureea și altele, nu conțin microelemente, spre deosebire de alte îngrășăminte de origine minerală, ca superfosfatul. Acesta conține o cantitate importantă și variată de microelemente indispensabile vieții vegetale [3].

De asemenea, s-a mai constatat că adăugarea de microelemente la îngrășăminte ridică valoarea lor agricolă, chiar în cazul superfosfatului. Astfel, adaosul de bor acționează pozitiv, mărind în mod sistematic rezistența plantei la dăunători [2].

Problema adaosurilor de microelemente la îngrășămintele de bază a căpătat în ultimul timp o importanță deosebită, mai ales de cînd agricultura folosește îngrășămintele complete, astfel că B, Cu, Mn, Co și Zn nu mai pot fi înlăturate din practica aplicării îngrășămintelor.

Rezultatele favorabile obținute cu îngrășămintele complete (superfosfat cu bor, nitrofoska cu microelemente, îngrășăminte cu zinc) îndreptățesc realizarea lor industrială în cadrul industriei chimice. Astfel, P. A. Vlasiuk arată că la sfecla de zahăr adăugarea de nitrofoska cu mangan a sporit substanțial producția și calitatea acesteia în comparație cu nitrofoska fără mangan [4].

Șlamurile cu mangan amestecate cu guano au dat sporuri de recoltă la culturile de sfeclă de zahăr de la 29,5 q la 52,9 q/ha.

De asemenea, s-a constatat că combinațiile de bor în amestec cu uree înlesnesc transportul substanței nutritive în plante, precum și faptul că adăugarea de microelemente în amestecurile de îngrășăminte și produse fitofarmaceutice mărește acțiunea acestora. Microelementele se pot introduce în acest caz și sub formă de compuși ai ureei cu tiofosfați, derivați xantogenați, chelați ai metalelor grele [2].

Experiențele efectuate de Kibalenko cu superfosfat cu bor în anul 1959 au arătat un spor de recoltă la culturile de sfeclă de zahăr cu 32 q/ha, procentajul de zahăr crescînd cu 0,5% [5].

Superfosfatul granulat manganizat, propus de P. A. Vlasiuk, a fost obținut la uzina din Vinița în U.R.S.S. Eficiența agricolă a acestui îngrășămînt s-a concretizat printr-o creștere de 21,2 q/ha la culturile de sfeclă de zahăr. Rezultate bune s-au obținut și la culturile de cereale, legume și hamei. În anul 1959 s-au produs la Vinița 183 000 t superfosfat manganizat, suficient pentru aplicare pe o suprafață de 2 000 000 ha.

Și în țara noastră rezultatele obținute pînă în prezent justifică folosirea la încorporare a microelementelor în amestec cu îngrășămintele cunoscute.

Astfel E. și D. Davidescu constată sporuri de recoltă de 11—20% la culturile de ovăz, prin adaos de mangan, iar la culturile de cartofi sporuri de recoltă de 5—14% prin adaos de bor și mangan. Cercetări făcute la culturi de bumbac (Dincă) consemnează sporuri de recoltă între 17 și 25% folosindu-se mangan. C. Pîntea a comunicat [7] la o consfătuire în problema microelementelor, ținută la Iași în anul 1959, următoarele creșteri la:

porumb de 269—694 kg/ha folosindu-se bor;
porumb de 107 kg/ha folosindu-se molibden;
porumb de 128 kg/ha folosindu-se zinc;
porumb de 108 kg/ha folosindu-se cupru.

Folosirea microelementelor în agricultură prezintă avantajul utilizării unor cantități foarte mici, fapt care ridică problema unor amestecuri bine realizate și bine dozate. Dar ele trebuie folosite strict diferențiat, în funcție de compoziția solului, de existența formelor asimilabile de microelemente în diferite soluri, de particularitățile fiziologice ale diferitelor specii și soiuri de plante agricole și de procesele microbiologice care se petrec în sol [6].

★

Microelementele pot îmbunătăți asimilarea unor macroelemente. Aceasta este elementul esențial în problema amestecurilor îngrășămintelor simple cu microelemente.

Problema sinergismului acestor elemente este mult discutată în literatura de specialitate. Skolnik arată că microelementele sînt necesare și la introducerea unor doze mari de îngrășăminte. Proprietățile unor microelemente de a deplasa optimele fiziologice au fost arătate de lucrările lui Zeniuk privind influența cuprului asupra măririi dozei de NP de la 3—5 la 10, introducerea unor doze de 10 NP fără cupru ducînd la o scădere bruscă a recoltei de semințe.

De asemenea, Abaturov a arătat care este rolul borului asupra excesului de var.

Există date experimentale care arată că stabilirea celei mai favorabile relații dintre macroelemente se poate obține numai prin prezența unor cantități suficiente de microelemente. Kedrov, Zilman și Dankov-Anohin arată că în absența borului nu se poate obține un efect total la amendarea cu var, chiar dacă raportul Ca : Mg în mediul nutritiv este favorabil [8].

Acțiunea sinergetică a combinațiilor de elemente a fost constatată și la folosirea îngrășămintelor boromagneziene, care au dat rezultate pozitive în combaterea putregaiului sfeclei și bacteriozei inului, sporind recolta de trifoi, lucernă și sfeclă de zahăr; de asemenea, a fost influențată și calitatea produselor [9].

Manganul înlesnește asimilarea azotului din îngrășămintele minerale; această acțiune este funcție de forma azotului introdus, nitric sau amoniacal. Față de nitrați, manganul se comportă ca un reducător, iar față de amoniac ca un oxidant.

S-a constatat o interdependență între mangan și alți ioni din plante. Astfel, manganul poate să influențeze absorbția cuprului și magneziului și să regleze raportul lor cantitativ din țesuturile vegetale. Fierul, manganul și cuprul reprezintă o unitate fiziologică, și, în timp ce manganul are o acțiune antagonistă, cuprul are o acțiune sinergetică pentru folosirea fierului la sinteza clorofilei [10].

La obținerea unor îngrășăminte mixte cu microelemente trebuie să se țină seamă și de fenomenele negative care se pot produce din cauza prezenței unor elemente cu acțiuni foarte deosebite în același îngrășămînt.

Antagonismul unor macro și microelemente este funcție de plantă, condiții pedologice etc. Poate avea loc în primul rînd o interferență a mai multor elemente, unul împiedicînd — prin prezența sa — buna asimilare a celuilalt, astfel că la noțiunea de calitate și cantitate a microelementelor trebuie adăugată noțiunea de echilibru între elemente [11].

Interacțiunile dintre diversele elemente sînt numeroase. Un exemplu clasic este interacțiunea Fe-Mn: un exces de mangan în mediu poate provoca o clorază ferică și invers. În acest caz se poate vorbi de un antagonism de absorbție. Dar acest antagonism poate fi de natură mai complexă, fierul poate fi conținut atît în plante clorozate cît și în cele neclorozate, dar conținutul de mangan va fi mai mare în cele clorozate. Cu alte cuvinte, raportul Fe-Mn în plantă va fi cel care va determina cloroza. La multe vegetale s-a găsit că acest raport ar fi aproximativ 2,5. Este vorba de o întrecere între cele două metale față de grupele enzimatice.

Multe lucrări au fost consacrate studiului antagonismului ionilor, antagonismului dintre macro și microelemente (Skolnik și Makarova 1950—1957, Warrington 1956, Ramamoorthy 1955 ș.a. [8]).

Antagonismul poate fi cauzat de interacțiunea ionilor (citată în exemplul anterior), dar poate fi datorit și unor cauze de ordin mai profund fiziologic (Skolnik, Steklova, Solovieva, 1959), de o concurență pentru participare la complecși organici (Ramamoorthy 1955).

Acțiunea antagonistă a ionilor se poate manifesta și într-un alt mod. De exemplu, se știe că molibdenul este un antagonist al fierului și totuși îmbunătățește accesibilitatea acestuia. Se pare că acest fapt este legat de facultatea molibdenului de a forma complecși cu fosforul, ceea ce are ca efect oprirea precipitării fierului sub formă de fosfat, prin urmare creșterea accesibilității sale. Acest lucru este de remarcat pentru că, după cei mai mulți cercetători, problema interacțiunii fierului și fosforului este importantă în problema clorozei.

Skolnik a emis o ipoteză cu privire la interacțiunea elementelor minerale. El crede că antagonismul ionilor și influența reciprocă a anumitor elemente minerale sînt două aspecte ale fenomenului de interacțiune a elementelor minerale în metabolismul vegetal [8]. Cercetările au dovedit următoarele:

— fierul și azotul prezintă fenomene de antagonism față de bor;

— borul prezintă fenomene de antagonism față de cupru, calciu, magneziu și sodiu;

— borul și mercurul prezintă fenomene de antagonism față de $MgSO_4$;

— potasiul față de magneziu;

— clorul față de iod.

Se mai citează antagonismul dintre zinc și cupru întîlnit la formarea semințelor, precum și antagonismul puternic dintre mangan și calciu, care explică acțiunea favorabilă a amendamentelor asupra toxicității manganului. Antagonismul dintre K și microelementele Cu și Mn a fost constatat la furaje în multe zone, cu influență asupra animalelor din aceste zone [12].

Este nevoie să se creeze un astfel de sistem de îngrășăminte în care macro și microelementele să fie combinate armonios.

★

S-au cercetat posibilitățile de a adăuga microelementele în îngrășămintele obișnuite sau în cele lichide fără ca prin aceasta să se altereze proprietățile chimice sau fizice ale îngrășămintelor. În ultimul timp s-au făcut cercetări și pentru amestecarea microelementelor cu produse fitofarmaceutice.

Lucrările lui A. A. Berlin cuprind compușii cu bor (comunicări importante la Congresul Mendeleev, Moscova 1959).

Compușii ureei cu sărurile microelementelor au fost obiectul multor studii pentru obținerea îngrășămintelor cu microelemente [13]. S-au studiat în special efectele adăugării diferitelor săruri cu microelemente în îngrășămintele uzuale asupra proprietăților fizice și chimice ale acestora. De exemplu, s-a constatat că adăugarea sărurilor de zinc în îngrășămintele complexe provoacă aglomerarea lor.

S-a încercat fabricarea unor îngrășăminte pe cale industrială concomitent cu fabricarea oxizilor de mangan [14].

Cercetătorii sovietici au propus încorporarea manganului și borului în superfosfat, ceea ce a fost încercat și de alți cercetători [15].

Astăzi, în tehnica curentă [16], microelementele sînt adăugate îngrășămintelor obișnuite în următoarele moduri:

— *Amestecarea cu îngrășămintele solide cunoscute este cel mai simplu și mai ieftin mod de introducere a microelementelor.* Compoziția acestor amestecuri depinde de caracteristicile specifice elementului; de obicei este vorba de oxizi, silicați, sulfați. În sol are loc dizolvarea lor prin acizii humici și cei minerali; rareori dau o concentrație de săruri solubile care să fie toxică pentru plante.

— *Introducerea zgurelor și fritelor formate din materiale care au fost topite împreună.* Acestea sînt fin pulverizate și apoi introduse în sol, dar, cu toate calitățile lor, prezintă uneori o solubilitate prea mică față de cererea crescîndă a plantei pentru anumite elemente.

— *Adăugarea sărurilor solubile în apă sau în alte îngrășăminte lichide.* Aceste săruri sînt imediat asimilate de plante, dar cîteodată pot deveni toxice pentru plantele tinere. Acest procedeu se va dezvolta foarte mult în viitor, o dată cu folosirea îngrășămintelor lichide complexe.

— *Adăugarea microelementelor sub formă de chelați* [1]. În acest mod, microelementele sînt imediat asimilate de plante. Această formă pare să fie cea mai potrivită în cazul solurilor cu *p*H ridicat și pentru folosirea îngrășămintelor lichide.

Adaosurile menționate la îngrășămintele obișnuite ridică cîteva probleme de fabricație. Astfel, adăugarea unui microelement mărește posibilitatea de prăfuire a îngrășămintelor negranulate, ceea ce adeseori frînează aglomerarea. Acest lucru depinde și de forma sub care este introdus microelementul. De exemplu, adăugarea de steril de minereu de mangan cu un conținut apreciabil de carbonați împiedică aglomerarea amestecului. Cîteodată adăugarea poate duce la o mărire a higroscopicității, cum este cazul adăugării chelaților, prezentînd greutăți la manipulare și aplicare.

Între majoritatea macro și microelementelor — în amestecuri — au loc și unele reacții chimice. Acestea depind foarte mult și de procentul de umiditate și de acid liber prezent în amestecuri.

În U.R.S.S. se aplică astăzi pe cale industrială amestecarea sărurilor microelementelor cu îngrășăminte [5, 18]. Astfel, sărurile de bor — în special boraxul — și cele de mangan — sulfatul de mangan — sînt folosite la pudrarea granulelor de superfosfat și la introducerea în granulele propriu-zise. Superfosfatul manganizat cu 10—15% șlam de mangan (2—3% MnO granulat) se fabrică la uzinele din Vinița. Superfosfatul cu bor (0,54% B) se fabrică din anul 1959 la Aktiubinsk.

O dezvoltare deosebită o au și îngrășămintele boromagneziene. Superfosfatul de magneziu care se obține prin tratarea silicaților de magneziu (dunit, serpentinit) cu acid fosforic diluat capătă o eficacitate deosebită cînd i se adaugă microelemente.

Superfosfatul cu dolomită conține și carbonat de fier și mangan. Îngrășămîntul borodatolitic se va fabrica la uzina Voskresensk. Superfosfatul dublu cu bor, care se va fabrica la Krasno-Ural, se obține tratînd minereurile de bor cu acid fosforic [17].

Conferința despre microelemente de la Baku din anul 1958 a recomandat fabricarea superfosfatului molibdenat granulat.

Vlasiuk arată că în solurile calcaroase, relativ bogate în Fe, Mn, Cu și alte microelemente, puțin mobile din cauza conținutului mare de calcar, se folosesc cu succes amestecuri cu complexoni, compuși macromoleculari complecși de tipul Trilon B (EDTA de sodiu). L. K. Ostrovskaia a stabilit că complexonul Trilon B transformă formele inaccesibile de microelemente în forme accesibile, avînd drept rezultat creșterea recoltei și îmbunătățirea produselor agricole.

★

În laboratorul de îngrășăminte al Secției agrochimie—ICECHIM s-au făcut în ultimul timp cercetări atît pentru folosirea deșeurilor cu microelemente ca atare cît și în amestec cu îngrășăminte uzuale, în special superfosfat. Rezultatele acestor cercetări sînt relatate în cele ce urmează.

Tabela 1

AMESTECAREA SUPERFOSFATULUI CU MINEREU DE BOR

Nr. crt.	Superfosfat, g	Minereu necalcinat, g	Minereu calcinat, g	Analiza produsului după o zi								Analiza produsului											
												la 7 zile						la 21 zile					
				H_2O, %	acid, %	P_2O_5 sol., %	P_2O_5 asim., %	P_2O_5 tot., %	B_2O_3 asim., %	B_2O_3, %	$\frac{P_2O_5 \text{ asim.}}{P_2O_5 \text{ total}}$	H_2O, %	acid, %	P_2O_5 sol., %	P_2O_5 asim., %	P_2O_5 tot., %	B_2O_3, %	H_2O, %	acid, %	P_2O_5 sol., %	P_2O_5 asim., %	P_2O_5 tot., %	B_2O_3, %	randament P_2O_5 asimilabil
1	100	5	–	5,9	0,2	16,6	19,0	19,8	0,39	0,4	95,7	5,8	0,15	16,6	18,6	19,7	0,4	5,4	0,25	16,6	18,6	19,7	0,4	94,4
2	100	8	–	6,1	–0,3	15,9	18,5	19,6	–	0,6	94,3	6,1	–0,3	15,5	18,4	19,6	0,6	5,8	–0,3	15,5	18,4	19,6	0,6	93,9
3	100	10	–	5,8	–0,4	13,05	16,8	19,36	–	0,8	86,6	5,4	–0,4	12,8	16,2	19,3	0,8	5,4	–0,4	12,6	16,2	19,4	0,8	83,5
4	100	20	–	5,5	–0,5	11,65	14,8	17,9	–	1,6	82,3	5,2	–0,6	11,4	14,8	17,9	1,6	5,2	–0,4	11,3	14,7	17,9	1,6	83,2
5	100	–	5	5,4	0,7	16,9	17,9	19,6	0,46	0,53	91,3	5,4	0,4	16,9	17,7	19,5	0,53	5,3	0,4	16,9	17,8	19,6	0,53	90,8
6	100	–	10	6,1	–0,2	12,9	16,0	19,1	–	1,05	83,7	5,8	–0,3	12,1	16,0	19,2	1,05	5,8	–0,3	12,05	15,9	19,2	1,05	82,8

Îngrășăminte cu bor

a) În țara noastră, în afară de șlamul obținut la descompunerea minereului de bor pentru obținerea acidului boric și a boraxului, a căror utilizare ca sursă de microelemente s-a arătat [1], soluția-mumă de la cristalizarea acidului boric și minereurile indigene de bor constituie alte surse de materie primă de bor.

Din minereurile indigene sărace în bor cu compoziția:

B_2O_3 – 10,5%
CaO – 38,3%
MgO – 18,5%
SiO_2 – 0,65%
R_2O_3 – 1,07%
$Na_2O + K_2O$ – 2,7%
CO_2 – 26,8%
Substanțe solubile în apă – 1,3%
PC – 32%

se pot obține îngrășăminte cu bor prin amestecarea superfosfatului cu acest minereu calcinat. Calcinarea se face la 650°C timp de două ore, după care se macină și se amestecă cu superfosfat maturizat în diferite proporții (tabela 1). Din tabela 1 se observă că prin amestecarea superfosfatului cu minereu de bor are loc neutralizarea acidității libere a superfosfatului, datorită ionilor CaO și MgO din minereu. Ca urmare a acestei reacții de neutralizare are loc retrogradarea parțială a fosfatului monocalcic din superfosfat. Numai în cazul în care adaosul de minereu este de 5% superfosfatul rămîne cu o aciditate de 0,2–0,3% și nu are loc retrogradarea P_2O_5 solubil în apă. Acest fenomen de retrogradare duce la concluzia că în superfosfat nu poate fi adăugată o cantitate de minereu de bor mai mare decît 5%, maximum 8%, conținutul în B_2O_3 total al amestecurilor atingînd valori de 0,4–0,53%, din care 90% este solubil în acid citric.

Tabela 2

BORAT DE CALCIU ȘI MAGNEZIU

Soluție, ml	MgO, g	Dolomită, g	MgO/B_2O_3	Precipitat rezultat					Soluție reziduală				randament precipitare
				total, g	B_2O_3, %	MgO, %	CaO, %	B_2O_3 sol. citric, %	soluție, ml	B_2O_3, g/l	MgO, g/l	CaO, g/l	
100	7,15	–	4,5	23	4,88	41,7	2,1	95	92	19,3	44,1	0,7	30
100	–	17	4,5	28	5,83	20,8	23,9	88	90	10,2	54,1	0,98	65
100	–	18	5,0	30	6,4	21,7	24,9	85	88	3,4	58,4	2,03	90
100	–	21,6	6,0	34	6,45	23,6	26,04	83	87	2,8	60,8	2,24	91

Pentru obținerea acestui superfosfat cu bor se propune utilizarea instalațiilor industriale de granulare pe taler, amestecarea făcîndu-se pe taler, concomitent cu granularea prin stropire cu apă.

b) Uzinele «9 Mai», producătoare de acid boric și borax, obțin soluții-mume, care conțin: B_2O_3 – 2,8%, MgO – 6,2% și SO_4^{2-} – 23,5%.

Cercetările făcute au urmărit valorificarea borului din aceste soluții prin mai multe procedee. În prezent se realizează procedeul de obținere a boratului de magneziu; în acest scop, soluția-mumă a fost tratată la temperatura de 95°C sub agitare cu dolomită calcinată, cu raportul molar $MgO:B_2O_3 = 6$, timp de două ore (tabela 2).

Prin utilizarea dolomitei în locul magnezitei, recomandată de literatura de specialitate, s-a obținut un borat de calciu și magneziu cu un conținut de 6,4% B_2O_3, în soluția-mumă rămînînd numai 10% din borul inițial. Un fapt care determină calitățile agrochimice ale boratului de calciu și magneziu este solubilitatea în acid citric, care este de 83–88% din borul total.

Uzinele «9 Mai» prepară borat de calciu și de magneziu din soluții reziduale de bor.

Îngrășăminte cu mangan

Ca îngrășăminte cu mangan sînt recomandate, în afară de sulfatul de mangan, nămolurile provenite din industria minereurilor de mangan, care conțin 14–22% Mn, zgura Thomas, care conține 4–5% MnO și zgura Martin, care conține 15% MnO.

În țara noastră poate fi pus la dispoziția agriculturii, ca sursă de mangan, sterilul obținut la exploatarea minereului de mangan de la Iacobeni, care are următoarea compoziție:

MnO – 26,6%
SiO_2 – 36,7%
Fe_2O_3 – 19,5%
R_2O_3 – 20,5%
CaO – 4,25%
MgO – 1,5 %
H_2O – 2,2 %
PC – 11,26%

Sterilului măcinat la o finețe de + 20% pe sita de 0,09 i se adaugă un superfosfat, astfel ca să nu aibă loc retrogradări de P_2O_5. Avînd în vedere că, pentru solurile lipsite complet de mangan, tratarea cu microelemente în sol se face prin adăugare de 2–3 kg Mn/ha, necesarul de superfosfat pentru

Tabela 3

AMESTECAREA SUPERFOSFATULUI CU STERIL DE MANGAN

Timp, zile	Analiza produsului cu 10% steril de Mn							Analiza produsului cu 14% steril de Mn						
	P_2O_5 tot., %	P_2O_5 asim., %	P_2O_5 sol., %	H_2O, %	acid, %	MnO, %	rand. asim., %	P_2O_5 tot., %	P_2O_5 asim., %	P_2O_5 sol., %	H_2O, %	acid, %	MnO, %	rand. asim. %
1	19,1	17,26	15,7	5,1	2,4	3,0	89,5	18,1	16,2	13,2	4,8	1,0	5,07	88,3
7	19,1	17,74	15,8	5,1	1,5	3,0	93,0	18,2	16,42	12,25	4,6	0,99	5,07	89,9

îngrășarea unui ha teren cultivat fiind de 150—200 kg, rezultă că 100 kg superfosfat vor trebui să conțină 1—2 kg Mn. Încercări recente au folosit un superfosfat maturizat obținut din fosforite din R.D.Vietnam cu următoarele componente:

P_2O_5 solubil în apă — 17,2 %

P_2O_5 asimilabil — 18,3 %

P_2O_5 total — 21,02 %

Umiditate — 6,8 %

Aciditate — 6,01 %

$\frac{P_2O_5 \text{ asimilabil}}{P_2O_5 \text{ total}}$ — 87,3 %

Din tabela 3 rezultă că, pentru un adaos de 10% steril de Mn la superfosfatul cu o aciditate de 5%, amestecul are o aciditate de 1,5%, fără să aibă loc retrogradarea de P_2O_5, conținutul său în mangan fiind de 2,3, respectiv 3,0% MnO. Calitățile fizice ale acestui produs sînt îmbunătățite, evitîndu-se aglomerarea superfosfatului și micșorarea umidității prin introducerea unei substanțe uscate, nehigroscopice, fără o diluare simțitoare a superfosfatului.

Îngrășăminte cu cupru și zinc

Îngrășămintele cu cupru și zinc se folosesc în prezent în cantități mari. În afară de sulfat de cupru și cenușă de pirită, o importanță deosebită capătă deșeurile industriale care conțin cupru, precum și sărurile solubile de cupru cu un conținut de 16% $CuSO_4$. Cele mai răspîndite îngrășăminte de cupru sînt cenușile de pirită, care, pe lîngă Cu (1,5 pînă la 2,5%), conțin Zn, Mo și Co. Acestea însă sînt supuse de cele mai multe ori decuprării, din care rezultă cenușă cu 0,2—0,45% Cu și 0,13% Zn, putînd fi și ele folosite ca îngrășăminte cu cupru și zinc. Totodată rezultă și o soluție-mumă obținută la extragerea cuprului după leșierea cenușilor de pirită prăjite. Această soluție are un conținut mediu de 0,2 g/l cupru, 30—50 g/l zinc și 20—30 g/l fier. Datorită conținutului său ridicat de zinc, s-a urmărit valorificarea acestuia prin obținerea îngrășămintelor cu zinc. În acest scop superfosfatul maturizat a fost granulat folosindu-se în loc de apă pentru granulare această soluție-mumă, care conține zinc și urme de cupru (tabela 4).

Produsul obținut are un randament scăzut în P_2O_5 asimilabil (83,7%), totuși poate fi luat în considerare avînd în vedere conținutul său ridicat în zinc, care dă posibilitatea valorificării soluțiilor reziduale de la decuprare ce în prezent nu au nici o folosire.

Ca îngrășăminte cu cupru și zinc mai pot fi folosite zgurele din industria neferoasă, care au un conținut de 0,2—2% Cu și 1—6% Zn. Dintre zgurele provenite din industria metalurgică, cele care conțin Cu și Zn sînt:

Zgurele cuproase de la prepararea cuprului, cu următoarea compoziție:

SiO_2	— 26,27%	MgO	— 0,77%
Fe_2O_3	— 56,59%	S	— 2,85%
Al_2O_3	— 5,68%	Mn	— 0,5 %
CaO	— 5,05%	Pb	— 0,45%
		Cu	— 0,74%
		Zn	— 0,71%

Alte zgure cuproase conțin:

SiO_2	— 29,05%	MgO	— 0,18%
Fe_2O_3	— 52,64%	S	— 1,26%
Al_2O_3	— 5,93%	Mn	— 0,5 %
CaO	— 6,1 %	Pb	— 0,37%
		Cu	— 0,58%
		Zn	— 4,65%

Tabela 4

SUPERFOSFAT CU ZINC ȘI CUPRU

Timp, zile	Debite		Produs granulat rezultat							
	superfosfat, g/min	soluție ml/min	H_2O, %	acid, %	P_2O_5 tot., %	P_2O_5 asim., %	P_2O_5 sol., %	Cu, %	Zn, %	$\frac{P_2O_5 \text{ asim.}}{P_2O_5 \text{ tot.}}$
După 1	100	20	12	4,1	18,8	16,1	14,8	0,035	3,6	85
După 21	—	—	7,1	3,9	19,1	16,0	14,6	0,035	5,6	83,7

Zgurele plumboase rezultate la fabricarea plumbului, care conțin:

SiO_2	— 13,96%	MgO	— 0,2 %
Fe_2O_3	— 50,57%	S	— 2,0 %
Al_2O_3	— 16,79%	Mn	— 0,46%
CaO	— 1,28%	Pb	— 5,17%
		Cu	— 0,4 %
		Zn	— 1,67%

Un deșeu mai bogat în zinc și cupru este clincherul de la cuptorul Wältz, de la fabricarea zincului, cu următoarea compoziție:

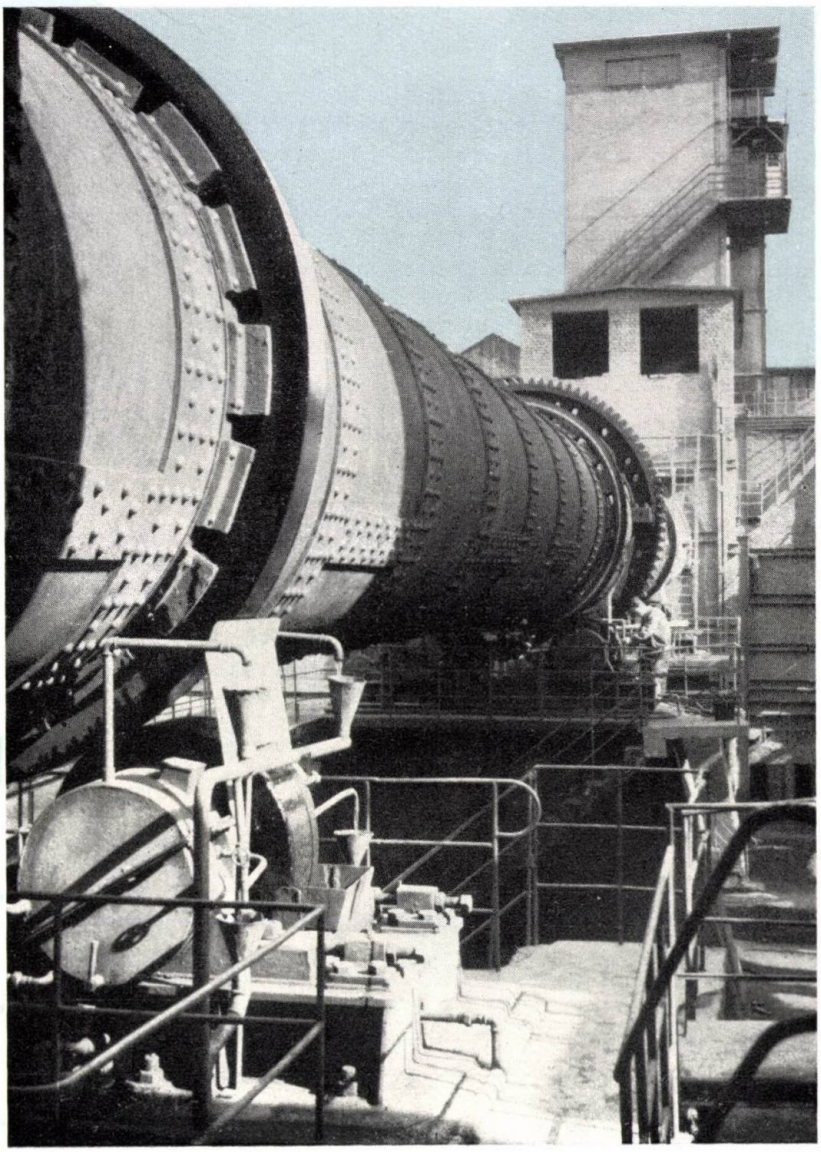
SiO_2	— 26,95%	MgO	— 0,70%
Fe_2O_3	— 21,11%	S	— 3,24%
Al_2O_3	— 3,99%	Mn	— 0,47%
CaO	— 2,21%	Pb	— 0,33%
		Cu	— 1,05%
		Zn	— 3,0 %
		PC	— 26,95%

★

Valorificarea îngrășămintelor cu microelemente în agricultură depinde foarte mult de rezultatele care se vor obține pe teren cu amestecurile ce urmează a fi produse în anul acesta la uzinele de îngrășăminte din țară.

Bibliografie

1. Benari, S. Folosirea deșeurilor industriale ca îngrășăminte cu microelemente în R.P.R. În: Rev. Chim. **11**, nr. 4, aprilie 1960, p. 208—213.
2. Waeser, B. Positive, negative und selektive Mineral-Dünger Additive. În: Chemicker Zeitung-Chemische App. **85**, nr. 4, aprilie 1961, p. 109—113.
3. Vergnaud, H. La question des oligoélements. În: L'industrie chimique et le phosphate **43**, nr. 467, iunie 1956, p. 177.
4. Avdonin, N. S. Al patrulea congres de agrochimie. În: Revista internă pentru agricultură **5**, nr. 5, mai 1961, p. 204.
5. Vlasiuk, P. A. Novii Mikrondobrenia. În: Agrobiologhia, nr. 2, martie—aprilie 1960, p. 180—191.
6. Peive, I. V. Folosirea microelementelor în agricultura U.R.S.S. În: Revista internă pentru agricultură **3**, 1959, nr. 3, p. 70—80.
7. Pîntea, C. Rolul microelementelor în producția plantelor. În: Rolul microelementelor în agricultură, I.D.T. București, 1960, p. 7—12.
8. Skolnik, M. Ia. Rolul fiziologic al microelementelor la vegetale. În: Izvestiia Akad. Nauk S.S.S.R., seria biologie, 1960, p. 686—706.
9. Kudzin, I. K. și Kara, I. M. Importanța microelementelor în perioada inițială de creștere și dezvoltare a grîului. În: Sovietskaia Agronomiia, nr. 12, decembrie 1952; Anal. rom.-sov., seria, agricultură, nr. 5, 1954, p. 136.
10. Nikitin, A. A. Interference between nitrient elements in Plants Growth. În: Agric. Chemicals **13**, nr. 10, oct. 1958 p. 111.
11. Henrard, P. Les oligoélements en agriculture. În: L'industrie chimique et le phosphate **39**, nr. 421, august 1952, p. 124.
12. Benari, S. Probleme noi privind îngrășămintele cu microelemente în agricultură. București, I.D.T. 1961, p. 23.
13. Greiersberger, K. Brevet R.F.G. 1022243/1958.
14. Baniel, A. Producerea combinată de oxizi de mangan și îngrășăminte. În: Chimie et industrie **78**, nr. 2, febr. 1957, p. 115.
15. Fürsthofer, A. Le superphosphate en tant que support de manganèse. În: Bul. Doc., nr. 20, dec. 1956, p. 100—102.
16. *** ACS — Symposium: Microelementele, factor important al creșterii producției agricole. În: Agricultural Chemicals **17**, nr. 1, ian. 1962, p. 16.
17. Katalimok, M. V. Unele rezultate și probleme actuale în domeniul studiului agrochimic al microelementelor. În: Udobrenie i Urojai **2**, nr. 10, oct. 1957, p. 40—47.
18. Cass, W. G. Trace Elements în Russia. În: World Crops, nr. 7, iulie 1960, p. 249—251.



Instalația pentru valorificarea subproduselor de la fabricarea zincului la Uzina Chimicometalurgică Copșa-Mică.

Determinarea spectrofotometrică a microcantităţilor de galiu din minereuri

V. Glück şi S. Ioan

Galiul este un element foarte răspîndit în scoarţa terestră; cu toate acestea, nu se cunoaşte minereul în care galiul este constituentul principal. Cel mai bogat minereu în galiu este germanita, care conţine între 0,3 şi 1% galiu metalic. Sub formă de urme, galiul se mai găseşte alături de aluminiu în bauxite, caoline şi nefeline, de asemenea în cenuşa de cărbuni, în minereurile de fier (magnetite) şi alături de zinc în blende şi sfalerite.

Deoarece galiul, deşi răspîndit, se găseşte în cantităţi mici în diversele minereuri, pentru dozarea sa pe cale chimică obişnuită sînt necesare cantităţi foarte mari de minereu, de ordinul a 100 g. Din această cauză se întîmpină o serie de dificultăţi în separarea lui de celelalte elemente predominante în minereul respectiv; datorită cantităţii mari de minereu supus la analiză, apar şi celelalte elemente în cantităţi prea mari în raport cu galiul. Metodele fizico-chimice — fotometrice sau fluorometrice — permit dozarea microcantităţilor de galiu din cantităţi mici de minereu de ordinul a 1 g, înlăturîndu-se astfel inconvenientele menţionate.

I. Principiul metodei

Metoda se bazează pe faptul că acidul clorogalic $(GaCl_4)H$ formează cu rodamina B în soluţie clorhidrică 6 *M* o combinaţie de tipul $RHGaCl_4$, solubilă în apă şi care se extrage cu solvenţi organici. Complexul este galben-oranj pentru cantităţi mici şi trece spre roşu-violet la cantităţi mai mari. După formarea complexului se măsoară absorbţia acestuia în faza organică la 565 mμ.

Ionii trivalenţi ca Au^{III}, Tl^{III}, Fe^{III}, precum şi Sb^{V} şi W^{VI} dau, de asemenea, combinaţii colorate cu rodamina B. Pentru a evita interferenţa acestor elemente, se reduc ionii respectivi la valenţe inferioare. Unii autori folosesc — după reducere — extracţia acidului clorogalic cu eter dietilic, izopropilic sau cu acetat de butil din soluţii clorhidrice 6 *M*. În urma studiului de laborator s-a constatat că extracţia cu eter dietilic duce la pierderi mari de galiu în timpul extracţiei; datorită tensiunii sale mari de vapori, eterul izopropilic îngreuiază mersul analizei, întrucît trebuie tratat înainte de fiecare întrebuinţare cu permanganat de potasiu — pentru îndepărtarea peroxizilor formaţi în timpul stocării —, iar acetatul de vinil, greu volatil, poate fi îndepărtat numai prin distilare, ceea ce măreşte timpul de lucru şi provoacă pierderi. Pentru evitarea acestor neajunsuri s-a aplicat procedeul de determinare a galiului în prezenţa ionilor străini reduşi la valenţe inferioare, fără ulterioara separare a galiului de ionii însoţitori, cu ajutorul solvenţilor organici.

Din tabela 1 reiese că metoda poate fi aplicată prin simpla reducere a ionilor insolubili.

Tabela 1

Nr. crt.	Soluţie standard, ml	Cantitate luată în lucru, γ		Fe adăugat, ml	Al adăugat, ml	Zn adăugat, ml	W adăugat, ml	ε
1	2,5	2,5	0,047	20	30	5	3	0,045
2	5,0	5,0	0,1	20	30	5	3	0,094 0,102
3	7,5	7,5	0,129	20	30	5	3	0,13
4	10,0	10,0	0,208	20	30	5	3	0,188

II. Modul de lucru

A. *Aparatura utilizată*

S-a folosit un monocromator Zeiss cu optica de sticlă. Constantele aparatului sînt:

— lungimea de undă 565 mμ;
— deschiderea fantei 0,05;
— cuva 1 cm.

B. *Reactivii folosiţi*

1. Soluţie standard de galiu: 1γ Ga/ml în HCl 6 *M*; 0,010 g galiu metalic se dizolvă în HCl concentrat pe baia de apă şi se aduce la un balon de 1 000 ml, în aşa fel încît aciditatea finală a soluţiei-standard să fie 6 *M*. Prin diluţii se obţin soluţii de 1γ/ml, de asemenea, în HCl 6 *M*.
2. HCl 6 *M*.
3. Soluţie rodamină B 0,5% în HCl 6 *M*.
4. Soluţie de $TiCl_3$ 15%.
5. Amestec benzen-eter etilic 1 : 3.

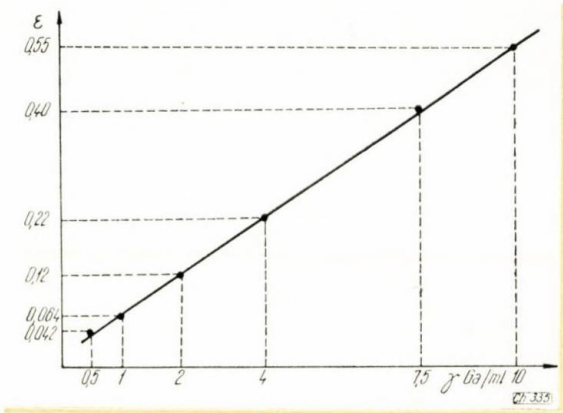


Fig. 1. Curba de etalonare a galiului.

C. *Trasarea curbei de etalonare*

Din soluţia-standard de galiu cu un conţinut de 1 γ/ml se pun direct în pîlnia de separare 0,05, 0,1, respectiv 10 ml. Se adaugă 0,5 ml soluţie $TiCl_3$, se amestecă, se adaugă 0,5 ml soluţie rodamină B şi se extrage complexul format cu amestecul 5. Se aduce faza organică în baloane cotate de 25 ml, completîndu-se la semn cu amestec 5 şi se citeşte absorbţia faţă de amestecul 5, luat ca martor.

Se trasează curba de etalonare în coordonatele extincţie/numărul de γ corespunzător. Din figura 1 se vede că această curbă este o dreaptă.

D. *Dozarea galiului*

1. Dezagregarea. Aceasta depinde de natura minereului supus determinării:

— Bauxitele şi silicaţii se topesc cu o cantitate de carbonat de sodiu de patru ori mai mare decît cea luată în lucru, timp de 10 min la 1 000°C. Topitura se leşiază cu apă, se neutralizează cu atenţie cu acid clorhidric, se evaporă la sec pe baia de apă şi apoi se aduce la balon cotat prin reluare cu acid clorhidric şi apă, în aşa fel ca aciditatea finală să fie 6—6,5 *M* în HCl. Se dozează galiul în lichidul limpede, la nevoie se filtrează prin filtru uscat.

— Minereurile sulfuroase (sfaleritele, galenitele, piritele şi calcopiritele) se fierb în pahare acoperite cu 10—15 ml acid clorhidric concentrat, adăugîndu-se o picătură de perhidrol. Soluţia se evaporă la sec pe baia de apă şi se reia cu HCl 6 *M*, aducîndu-se la balon cotat de 25 ml sau 50 ml, după concentraţia în galiu.

2. Determinarea spectrofotometrică. Din soluţia clorhidrică obţinută prin unul dintre procedeele menţionate, se ia un număr de ml corespunzător conţinutului aproximativ de galiu, se aduce în pîlnia de separare şi se lucrează în modul arătat la trasarea curbei de etalonare. În funcţie de cantitatea de fier conţinută în soluţie, se adaugă $TiCl_3$, pînă la reducerea totală a fierului, care se observă prin decolorarea soluţiei clorhidrice. Pentru reducere, soluţia se lasă în repaus circa 5 min. După adăugarea rodaminei, complexul galiu-rodamină se extrage cu amestec 5 şi se continuă operaţiile în modul arătat la punctul C. De obicei, trei-patru extracţii sînt suficiente. Rezultatele obţinute se interpretează pe curba de etalonare.

Formula de calcul folosită este:

$$Ga,\% = \frac{x \cdot f}{G} \cdot 100$$

în care:

x este greutatea corespunzătoare extincţiei transformate, g;
f — factorul de diluţie;
G — greutatea de probă cîntărită, g.

E. *Verificarea metodei*

Pentru verificarea metodei s-au supus la analiză două probe de bauxită. Aplicîndu-se metoda de analiză descrisă, s-a găsit un conţinut de 8,9; 7,9 şi 7,5 γ Ga. La alte două probe din acelaşi material s-au adăugat o dată 3 γ, altă dată 5 γ şi din nou 5 γ de Ga. Supunîndu-se la analiză şi aceste trei probe, s-a ajuns la rezultatele din tabela 2.

Tabela 2

Nr. crt.	Minereu iniţial, g	Ga găsit, γ	Ga adăugat, γ	Total găsit, γ	Eroare ±	Eroare %
1	2,6665	8,9	3	10,71	−1,21	−10
2	1.9998	7,94	5	11,65	−1,29	−10
3	2,0879	7,5	5	12,5	+1	+ 8

Din această tabelă reiese că metoda este reproductibilă cu o aproximaţie de circa ± 10%. Avînd în vedere că metoda se utilizează pentru determinarea microcantităţilor de galiu, rezultatele sînt acceptabile, ele reprezentînd variaţii la a şaptea zecimală. Sensibilitatea metodei este de 10^{-5}% Ga.

Avantajele metodei sînt următoarele: este rapidă, sensibilitatea satisface cerinţele şi foloseşte reactivi obişnuiţi.

Un nou procedeu pentru fabricarea tetrafluoretilenei a fost pus la punct la nivel de laborator. Acesta constă în piroliza fluoroformului la temperaturi ridicate. În funcţie de condiţiile de reacţie, prin trecerea fluoroformului printr-un tub încălzit se obţin simultan tetrafluoretilenă şi perfluorpropenă, sau numai unul dintre aceste două produse, cu randamente bune.

★

În locul acetilenei, folosită în sudură, a început să fie utilizată pe scară tot mai largă metilacetilenă stabilizată, prin adaos de propandienă şi propilenă. Acest amestec este mai puţin periculos decît acetilena dizolvată în acetonă, folosită pînă acum. Metilacetilena prezintă avantajele termice ale acetilenei şi uşurinţa de manipulare a propanului. Ea poate fi lichefiată cu uşurinţă în instalaţiile uzuale de lichefiere a gazelor petroliere.

Pentru industria acidului sulfuric a apărut un nou tip de catalizator de contact pe bază de pirosulfat de vanadiu; noul catalizator se produce sub forma unor cilindri cu diametrul de 6 mm şi înălţimea pînă la 25 mm şi are o suprafaţă specifică cu 15% mai mare decît a celor folosiţi pînă acum.

★

Pentru mărirea rezistenţei sticlei, savanţii sovietici S. N. Zurkov şi F. F. Vitman au elaborat un procedeu de călire la temperaturi ridicate, care constă în pulverizarea unei soluţii acide ce se condensează pe suprafaţa sticlei. În comparaţie cu sticla netratată, sticla tratată prezintă o rezistenţă la şoc de 6—7 ori mai mare. Pe baza acestui procedeu s-a construit la una dintre marile fabrici de sticlă o instalaţie corespunzătoare.

P. Gh. Zugrăvescu

Determinarea clorului cu ajutorul electrodului Ag-AgCl în extracte de sol

Determinarea clorului în extracte apoase de sol prin metodele titrimetrice clasice este laborioasă şi uneori îngreuiată, sau chiar împiedicată, de colorarea sau tulbureala extractelor. Pe lîngă metodele propuse în ultimul timp [5, 10] de înlăturare a acestor neajunsuri, în lucrarea de faţă se propune extinderea metodei electrochimice de determinare a clorului cu ajutorul electrodului Ag-AgCl la cercetarea extractelor de sol, prezentîndu-se rezultatele obţinute pentru cîteva tipuri de soluri dintre cele mai reprezentative. Determinarea se bazează pe dependenţa directă a potenţialului electrodului Ag-AgCl de concentraţia ionilor de clor din soluţie.

Electrodul Ag-AgCl se introduce în soluţia cu concentraţie necunoscută de clor şi se construieşte celula:

$$\text{Ag-AgCl} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{soluţie de}\\ \text{analizat}\end{matrix} \;\Big\|\; \begin{matrix}\text{KCl}\\ \text{saturată}\end{matrix} \;\Big\|\; \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \;\Big|\; \text{Hg},$$

a cărei f.e.m. este dată de relaţia lui Nernst:

$$E = E^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \log a_{Ag^+}. \qquad (1)$$

În cazul soluţiei saturate cu clorură de argint, din expresia produsului de solubilitate a clorurii de argint rezultă relaţia $[Ag^+] = \frac{K}{[Cl^-]}$, care permite [1, 6] scrierea relaţiei (1) sub forma:

$$E = E^0_{Ag/AgCl} - \frac{RT}{F} \log a_{Cl^-}, \qquad (2)$$

în care potenţialul electrodului-standard este dat de expresia*:

$$E^0_{Ag/AgCl} = 0{,}23735 - 5{,}3783.10^{-4}\, t - 2{,}3728.10^{-6}\, t^2.$$

Pentru 25°C se obţine valoarea** $E^0_{Ag/AgCl} = 0{,}2224 \pm$ $\pm$ 0,0002 V, ştiind că la această temperatură factorul $2{,}303\frac{RT}{F} =$ = 0,05916 volţi absoluţi***.

Folosind definiţia termodinamică a concentraţiei ionilor de clor dată de Mc. Innes D. A. [1], analogă cu definirea mărimii *p*H, din relaţia (2), se obţine expresia:

$$-\log [Cl^-] = E - E^0_{Ag\ AgCl,}/2{,}303\frac{RT}{F}, \qquad (3)$$

în care E = f.e.m. măsurată pentru o valoare necunoscută a — log $[Cl^-]$. Pentru o soluţie în care concentraţia ionilor de clor este nulă, $E = -23$ mV (fig. 1, reprezentarea *A*).

Ca electrod de referinţă se foloseşte electrodul saturat de calomel, care are potenţialul $E_{cal} = 0{,}244 - 0{,}0007\,(t - 25°C)$.

Prepararea electrodului Ag-AgCl. Dintre metodele descrise în literatură * [1, 12] s-a utilizat metoda electrolitică.

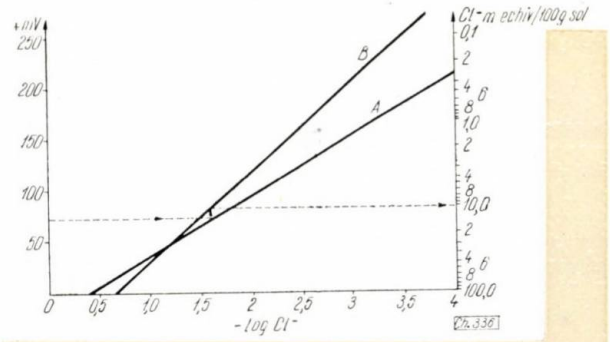


Fig. 1

O foiţă de argint, cu suprafaţa bine curăţată, cu şmirghel fin, se introduce într-o soluţie saturată de clorură de potasiu (sau de HCl 0,1 *n*) şi se leagă la borna pozitivă a unui acumulator.

După stabilirea circuitului, la suprafaţa foiţei de argint se depune un strat de AgCl, care la sfîrşit se spală cu apă acidulată şi apă bidistilată. După o oră, electrodul de Ag-AgCl astfel format poate fi folosit la circa 100 determinări, fără erori care să afecteze rezultatele. Pentru a nu se usca, electrodul Ag-AgCl se păstrează în soluţie saturată de KCl la temperatura camerei [3]. A. Watanabe a realizat recent un electrod de Ag-AgCl, pastilînd clorura de argint în prezenţa unui liant convenabil. În pastilă se fixează un fir de argint, care formează borna celulei. Acest electrod este mai stabil şi permite obţinerea unor rezultate mai bune în comparaţie cu electrozii de Ag-AgCl obţinuţi prin celelalte metode.

Curba-etalon. Se pregătesc soluţii de NaCl de concentraţii cuprinse între 0,5 şi 0,001 *M*. După dizolvarea completă a NaCl, se determină în celulă f.e.m. corespunzătoare fiecărei soluţii. Din relaţia (3) se calculează valorile — log $[Cl^-]$ şi se

* Journal of Physics Chem. **64**, nr. 5, 1960, p. 652.
** Journal of Electroanalytical Chemistry, **4**, nr. 1, ian. 1960, p. 265—284.
*** Convenţia internaţională din 1948; 1 int. volt = 1,00033 abs. volt.

* Beckman Instruments nr. 559. p. 190 *A*, p. 270.

Tabela 1

Solul	Adîncimea	Cl m. echiv. la 100 g sol		Diferența, %
		titrimetric	electrochimic	
Cernoziom argilos (morogan) slab levigat Regiunea București	0–20	0,17	0,18	+7,0
	65–67	0,20	0,21	+5,5
Sol de fîneață slab salinizat Regiunea Ploiești	0–6	1,08	1,06	−2,1
	10–19	1,65	1,70	+3,2
Lăcoviște salinizată Regiunea Ploiești	0–10	2,07	2,06	−0,7
	10–25	0,80	0,85	+6,3
Soloneț-solonceac de fîneață Regiunea Ploiești	0–6	4,10	3,91	−4,8
	7–20	2,50	2,58	+3,0
Solonceac-soloneț Regiunea Ploiești	0–4	9,41	9,36	−0,5
	24–38	6,30	6,81	+7,9
Solonceac Regiunea București	0–10	27,00	26,97	−0,1
	20–330	31,50	33,29	+5,4
Soloneț-solonceac Regiunea Galați	10–30	8,10	8,48	+4,5
	30–50	12,50	13,60	+8,1
Soloneț-solonceac Regiunea Banat	0–10	10,05	10,75	+6,5
	20–30	25,45	24,78	−2,7

trasează curba A, $-\log [Cl^-] = f$ (mV) (fig. 1). În analiza chimică a solului, rezultatele se dau de obicei în m. echiv. la 100 g sol. Transformarea valorilor logaritmice ale concentrației ionului de clor în m. echiv. la 100 g sol se face ușor, pe același grafic, cu ajutorul curbei B (v. exemplul indicat cu săgeți în figura 1).

Modul de lucru. Se pregătește extractul apos al solului în raportul sol: soluție 1:5, după metodele cunoscute [8, 9]. Se pipetează o parte alicotă într-un pahar Berzelius de 50 ml, în care se introduce electrodul de Ag-AgCl. Legătura cu electrodul de calomel (de referință) se face prin intermediul unei punți cu KCl, saturată în agar-agar, umplută la cald. Pentru determinarea potențialului se folosește un amplificator de tipul pH-metrelor (M.V.11 – R.D.G.), cu compensator de temperatură. Timpul necesar pentru determinări este același ca pentru măsurarea pH-ului.

Rezultate și discuții. S-au făcut determinări pe opt soluri de diferite grade și tipuri de sărăturare, urmărindu-se în general primele adîncimi. Rezultatele obținute prin metoda cu electrodul de Ag-AgCl sînt prezentate în tabela 1, în comparație cu rezultatele obținute prin metoda titrimetrică (azotat de argint în prezența cromatului de potasiu). Folosind reprezentările din figura 1, valoarea potențialului se transformă direct în m. echiv. clor la 100 g sol.

Surse de erori. În general, potențialul electrodului Ag-AgCl este afectat de acei anioni sau liganzi care precipită sau complexează cu Ag, formînd săruri sau complecși mai insolubili decît AgCl. În modul acesta apare o f.e.m. suplimentară, care nu poate fi măsurată. Iodul și bromul, care interferă cel mai mult, nu intră în compoziția extractelor de sol decît incidental. Acidularea soluției cu acid azotic liber de clor micșorează posibilitatea de interferență a ionilor NH_4^+, K^+, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Sr^{2+} Cr^{2+}, Ni^{2+}, sulfiți, sub un conținut de 0,01 M. Fe^{3+} interferă cînd este prezent în cantități mai mari de 10^{-4} M [4].

Din ecuația lui Nernst se vede că în general potențialul variază liniar cu temperatura, datorită măririi produsului de solubilitate a AgCl. Acest neajuns este înlăturat cu ajutorul compensatorului de temperatură din amplificator (pH-metru).

În ceea ce privește reproductibilitatea, în domeniul de concentrație care interesează (0,5–0,001 M) se obține o eroare medie de 5%. Cînd potențialul de asimetrie al electrodului de Ag-AgCl devine > 1 mV, electrodul nu mai dă rezultate bune și trebuie înlocuit.

Concluzii

Aplicarea metodei electrochimice de determinare a clorului în extracte de sol permite sintetizarea următoarelor concluzii:

— scurtarea timpului necesar unei determinări, care devine egal cu o determinare de pH;

— posibilitatea aplicării metodei și în cazul extractelor colorate, fără pregătiri suplimentare [11];

— față de metoda clasică titrimetrică de determinare a clorului din soluții, se obține o eroare medie de ~ 5%.

Bibliografie

1. Bates, R. Electrometric pH Determinations. John Wiley, New York 1954.
2. Back, Wm. În: Journ. Am. Water Works Assoc. **52**, 1960, p. 923–926.
3. Bănățeanu, I., Căluşaru, A. și Slabu, Z. Metode fizico-chimice de analiză. Editura tehnică, București, 1961.
4. Blaedel, J. W., Lewis, B. W. și Thomas, W. J. În: Analit. Chem. **24**, nr. 3, martie 1952, p. 509.
5. Dumitru, T. N. În: Rev. Chim. **9**, nr. 6, iulie 1958, p. 325.
6. Erdey-Gruz, T. și Schay, G. Chimie fizică teoretică, vol. II, Editura tehnică, București, 1958.
7. Helmkamp, K. G., Gunther, A. F., Wolf, P. J. și Leonard E. J. În: Journal Agric. Food Chem., nr. 4, apr. 1954, p. 836–839.
8. Ivanov, N. Extractul apos al solurilor, mss. Serviciul pedologie al Întreprinderii prospecțiuni – Comitetul geologic – București.
9. Jackson, M. L. Soil chemical analysis, Londra, 1958.
10. Krupski, K. N., Alexandrova M. A. și Stetsenko, W. M. În: Pocivovedenie nr. 2, febr. 1962, p. 109–113.
11. * * * Lucrări practice de chimie fizică. Editura tehnică, București, 1958.
12. Tamassi, W. și Honwalt, A. În: Przemiysl. Chem. **37**, 1958. p. 77–83.

Rubrica tînărului inginer

Concluziile consfătuirii cu tema:

„Pregătirea tehnologică și economică a studenților în facultățile de chimie industrială"

București, mai 1962

Industria chimică, creație a regimului democrat-popular din țara noastră, a cunoscut succese importante; crescînd în medie anuală cu 17,5%, producția industriei chimice a fost în anul 1960 de 11 ori mai mare decît în anul 1938. În anul 1965, producția industriei chimice va fi de 3,3 ori mai mare decît în anul 1959, cu un ritm mediu anual de creștere de 21,9%.

Potrivit Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., o cincime din fondurile de investiții alocate industriei în cadrul planului de 6 ani revine industriei chimice. Cu aceste fonduri se asigură construcția a 22 combinate și uzine chimice noi, 21 secții noi, se sporește capacitatea de producție a 28 instalații. Toate aceste combinate, secții și instalații, ca și cele construite în ultimii ani lucrează după cele mai moderne procedee și sînt realizate la cel mai înalt nivel tehnic cunoscut pe plan mondial.

Nu mai puțin importante și mari sînt succesele și sarcinile de viitor ale industriei materialelor de construcție, ale industriei combustibililor și ale celorlalte industrii cu caracter chimic.

Această dezvoltare extraordinară a industriei chimice și a industriilor înrudite presupune, ca o condiție determinantă, existența unor cadre temeinic pregătite la nivelul actual al științei și tehnicii mondiale; aceste cadre trebuie să fie în stare să țină pasul cu progresul științei și tehnicii, să fie mereu pionieri ai noului.

Urmărind continua îmbunătățire a conținutului învățămîntului, a formelor și metodelor de pregătire a viitorilor ingineri chimiști, colectivul de muncă al Facultății de chimie industrială a Institutului politehnic din București, împreună cu delegații Facultăților de chimie industrială ale Institutelor politehnice din Iași și Timișoara, s-au întîlnit în zilele de 11—13 mai 1962 cu delegați și cadre de conducere din combinate și uzine, din institute de cercetări și proiectări, cu specialiști din aparatul central al ministerelor de resort, în cadrul Consfătuirii organizate de rectoratul și comitetul sindicatului din I.P.B.

Din cele 20 de referate prezentate — în proporție aproximativ egală — de către cadrele de conducere din producție și de către cadrele didactice ale celor trei facultăți de chimie industrială și din discuțiile care au urmat, se desprind următoarele concluzii și propuneri:

1. În referatele și discuțiile lor, tovarășii din producție au constatat în mod unanim pregătirea teoretică satisfăcătoare și în continuă îmbunătățire a inginerilor absolvenți ai facultăților noastre de chimie industrială. Împreună cu muncitorii, tehnicienii și cu cadrele de conducere, ei sînt creatorii tinerei noastre industrii chimice, în plină dezvoltare.

2. Cursurile și celelalte forme de învățămînt trebuie să se desfășoare la nivelul celor mai recente realizări ale științei și tehnicii, cu menționarea tendințelor de dezvoltare în viitorul apropiat.

3. Menținerea și strîngerea legăturii dintre teorie și practică, dintre învățămînt și producție, dintre facultăți și uzine — caracteristică a învățămîntului din țările socialiste — constituie o sarcină atît pentru cadrele didactice cît și pentru inginerii din producție. Pe această linie, posibilitățile existente nu sînt încă deplin utilizate. Printre acestea se numără: legarea mai strînsă a cursurilor cu realitățile din uzinele noastre; îmbunătățirea conținutului practicii de vară a studenților; practica periodică a cadrelor didactice în uzine; introducerea unor teme de proiecte de an și de diplomă care interesează producția; colaborarea tehnico-științifică între cadrele didactice și specialiștii din producție.

Apare utilă o colaborare mai strînsă între facultățile de chimie industrială, în organizarea și îndrumarea comună a practicii studenților și în alte domenii ale procesului de învățămînt.

4. Trebuie să se acorde o atenție deosebită disciplinelor științifice fundamentale: matematici, chimie, fizică, chimie fizică. Acestea asigură învățămîntul fundamental teoretic și dezvoltă gîndirea științifică a studentului. Ele trebuie să formeze suportul pentru înțelegerea și aplicarea creatoare a disciplinelor tehnice. Importanța științei pentru tehnică a fost formulată de tov. N. S. Hruşciov în raportul său la Congresul al XXII-lea al P.C.U.S.: «Știința devine din ce în ce mai mult o forță de producție nemijlocită, iar producția o aplicare tehnologică a științei moderne». Stimularea spiritului și aptitudinilor de cercetare științifică la aspiranți și la cadrele didactice tinere este una dintre sarcinile importante și permanente ale învățămîntului.

5. O cale pentru satisfacerea multiplelor și îndreptățitelor cereri ale educației privind specializarea pînă la nivelul util industriei este accentuarea specializării progresive a studenților în direcția ramurilor principale ale industriei noastre chimice, acordarea unei atenții deosebite, în ultimele semestre, tehnologiei de specialitate. Tehnologiile celorlalte ramuri înrudite sau mai îndepărtate vor fi tratate în cursuri informative sau în tehnologiile generale.

6. În predarea tehnologiilor și, în general, a disciplinelor de specialitate, trebuie să se facă uz de toate cunoștințele dobîndite de studenți în primii ani, inclusiv de cele matematice. Trebuie dezvoltată deprinderea rezolvării numerice corecte, pînă la capăt, a problemelor tehnice.

7. Este necesar să se dea atenție mai mare, în cadrul cursurilor și lucrărilor practice, problemelor legate de analiza fizico-chimică în general și de analiza calitativă și cantitativă a substanțelor organice și anorganice cu cele mai moderne aparate: spectrografie, cromatografie, dilatometrie diferențială.

8. Industria chimică modernă apelează din ce în ce mai mult la cunoștințe teoretice mai avansate, cum ar fi: fenomenele

de transfer (studiul stratului-limită), fizica solidului și a stării lichide, fizica statistică și calculul probabilităților, programarea mașinilor electronice de calcul. Acestea, ca și alte domenii ale științei aplicate, trebuie să se reflecte în capitolul special de fizică superioară și în « capitole speciale de inginerie chimică».

9. Pentru a obișnui pe studenți cu deservirea (operarea) utilajelor și instalațiilor industriale, trebuie generalizate în anii IV și V lucrările practice în instalații metalice și pilot. Pentru utilizarea laboratoarelor cu astfel de instalații, facultățile de chimie industrială solicită insistent ajutorul uzinelor, care dispun în momentul de față de largi posibilități. În acest sens salutăm propunerea M.I.U. Considerăm că și celelalte ministere beneficiare vor îmbrățișa această propunere.

10. Participanții din producție semnalează necesitatea cunoștințelor mai temeinice de desen tehnic, organe de mașini, electrotehnică, aparate de măsură și automatizări.

Lărgirea cursurilor de termodinamică (care să includă și capitole de utilizare rațională a căldurii în uzinele chimice) și a cursului de automatizare este în vederea facultăților. Cursurile de organe de mașini și electrotehnică trebuie să reflecte, în măsură suficientă, problemele specifice industriei chimice, ca și cele de automatizări. Apare justificată introducerea unui curs de electronică industrială, disciplină utilizată din ce în ce mai larg nu numai pe linia automatizării, dar și în cercetarea modernă.

11. Pregătirea economică pe care viitorii ingineri chimiști o primesc la cursurile respective trebuie utilizată mai larg în cadrul cursurilor de specialitate, prin analize comparative de variante tehnologice și prin alte exemplificări concrete. Metodele moderne de optimalizare vor fi tratate fie la cursul de economie de ramură, fie în cadrul cursului de « capitole speciale de inginerie chimică » (v. pct. 8).

12. Proiectul de diplomă constituie o etapă importantă, de încheiere, a formării viitorului inginer chimist. Lucrare complexă, aceasta trebuie să cuprindă părți de documentare, cercetare, proiectare, automatizare și studiu tehnico-economic. Dozarea justă și orientarea acestor părți revin conducătorului de proiect, care trebuie să colaboreze strîns cu cadrele didactice de la disciplinele respective.

Este indicat să se meargă pe linia Facultății de metalurgie a I.P.B., care a elaborat un îndrumar pentru tratarea părții economice a proiectului de diplomă, cuprinzînd atît indicarea problemelor ce trebuie tratate cît și unele date de bază (costuri, indicatori tehnico-economici etc.) necesare în acest scop. Pentru obținerea unor astfel de date, apropiate de realitate și coerente, este necesar sprijinul uzinelor și al M.I.P.C.

S-a accentuat că proiectele de an constituie o pregătire indispensabilă pentru proiectul de diplomă. În aceste proiecte trebuie cuprinsă și o parte economică, de nivel și extindere corespunzătoare, stabilită în colaborare cu titularii de discipline tehnico-economice.

13. Temele proiectelor de diplomă urmează a fi comunicate studenților încă în cursul semestrului 8 de studiu și legate pe cît posibil de locul practicii de vară. Apare necesar să se găsească mijloace pentru extinderea perioadei de pregătire a proiectului de diplomă.

14. Valorificarea proiectelor de diplomă care pot interesa producția se va face prin colaborarea între facultăți și Centrul de documentare al M.I.P.C.

15. S-a accentuat importanța unui contact cît mai frecvent al studenților cu uzinele. Vizitele în uzine și cu deosebire călătoriile de studii trebuie să capete caracter obligatoriu.

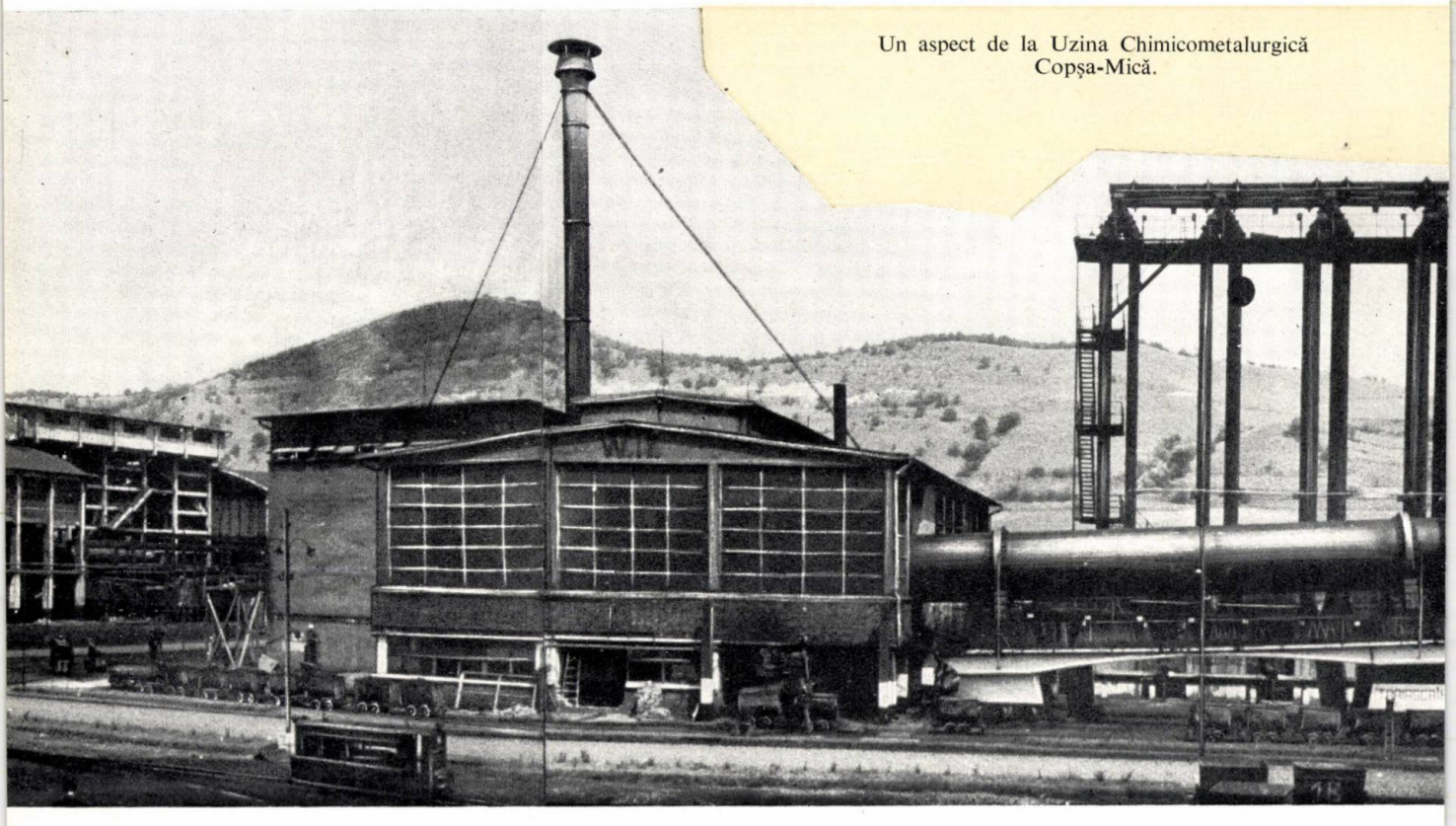
16. Necesitatea unei documentări largi, temeinice trebuie să fie înțeleasă de studenți încă din facultate. În acest scop trebuie intensificat studiul limbilor străine, la nivelul corespunzător utilizării directe a materialului documentar. Apare de asemenea necesară îndrumarea mai substanțială în ceea ce privește modul în care se face documentarea științifică și tehnică.

17. Trebuie intensificată prin toate mijloacele munca educativă în rîndul studenților, spre a dezvolta sentimentele lor de dragoste față de realizările patriei noastre, dragoste față de profesiunea aleasă, spre a-i face să înțeleagă rolul lor de frunte în constituirea bazei tehnico-materiale a societății noastre socialiste, spre a-i convinge că locul lor este în producție, în frumoasele noastre combinate și fabrici. Trebuie să se acorde atenție deosebită și pregătirii de pedagog a viitorului inginer, care trebuie să învețe să lucreze cu oamenii, să-i antreneze, să-i educe și să-i conducă atunci cînd trebuie să o facă.

18. Între inginerii absolvenți ai facultăților de chimie industrială și profesorii lor trebuie să fie menținută legătura, îndeosebi în timpul perioadei de stagiu. Pentru organizarea unui stagiu cît mai eficient, este indicat ca uzinele să colaboreze cu facultățile.

19. Este necesară o colaborare mai strînsă între facultățile și direcțiile generale din M.I.P.C., Ministerul Construcțiilor etc.

20. Participanții apreciază consfătuirea ca o acțiune deosebit de utilă și propun repetarea ei periodică în institutele politehnice sau în centrele industriale importante. Ei însărcinează biroul consfătuirii să multiplice referatele prezentate și concluziile de față pentru a le difuza participanților și tuturor celor interesați, iar unele din ele vor fi publicate.



Un aspect de la Uzina Chimicometalurgică Copșa-Mică.

SCURTE COMUNICARI

R. Vasiliev, El. Şişman şi I. Burnea: **Dozarea tioamidei acidului α-etilizonicotinic.**

Sub denumirea de Amidazin, Etionizin, Trecator, Trescatil, 13, 14 Th, Ätin etc., a fost introdusă în terapeutica tuberculozei tioamida acidului α-etilizonicotinic, cu rezultate bune în cazurile rezistente la tratamentul cu HIN. Pentru dozarea acestei substanţe este cunoscută metoda cu acid percloric în mediu de acid acetic, la indicator α-naftol benzein. Kraus şi Simane (Cesk. Farm. **10,** 4, 1961, p. 195—196) stabilesc un procedeu spectrofotometric bazat pe reacţia Hoffman, pe care-l aplică şi la dozarea substanţei din unele forme farmaceutice.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroare faţă de *M*, %
1	0.1336	100,00	+0,15
2	0,1064	100,00	+0,15
3	0,1171	99,88	+0,03
4	0,1455	99,64	−0,21
5	0,1275	99,67	−0,18
6	0,1448	100,00	+0,15
7	0,1180	99,87	+0,02
8	0,0997	100,00	+0,15
9	0,1860	99,76	−0,09
10	0,1774	100,00	+0,15
11	0,2191	99,75	−0,10
12	0,1659	99,66	−0,19

$M = 99{,}85$; $S_M = \pm 0{,}05$; $S = \pm 0{,}15$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$; $A = 99{,}85 \pm 0{,}10$

Cercetările noastre au permis stabilirea unei noi metode volumetrice de dozare a tioamidei acidului α-etilizonicotinic, cu aplicaţii la diferite forme farmaceutice.

Principiul metodei (cercetări preliminare). Studiile autorilor au arătat că tioamida acidului α-etilizonicotinic reacţionează cu azotatul de argint în soluţie hidrometanolică după reacţia:

$$C_7H_8N \cdot CSNH_2 + 2AgNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_7H_5N \cdot CN + Ag_2S + 2HNO_3,$$

rezultînd acid azotic în cantitate stoechiometrică, care poate fi dozat cu o soluţie titrată de hidroxid de sodiu, la indicator fenolftaleină, după ce în prealabil excesul de azotat de argint a fost îndepărtat prin precipitare cu clorură de sodiu. Sulfura de argint, care rezultă din reacţie, a fost pusă în evidenţă după separarea precipitatului (negru) şi după identificarea sulfului şi argintului. În filtrat a fost izolat nitrilul α-etilizonicotinic, după neutralizarea soluţiei cu hidroxid de sodiu şi extracţia cu eter etilic. După îndepărtarea eterului a fost obţinut un lichid incolor, cu miros caracteristic, care are aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice ca nitrilul α-etilizonicotinic obţinut prin sinteză şi cu care s-a făcut comparaţia.

Partea experimentală. Reactivii necesari sînt: alcool metilic, soluţie de azotat de argint 5%, soluţie de clorură de sodiu 10%, soluţie de hidroxid de sodiu 0,10 *n*, soluţie indicator fenolftaleină 1% în alcool etilic.

Tehnica de lucru. Se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 0,15—0,20 g de tioamida acidului α-etilizonicotinic, se introduc într-un pahar de laborator cu o capacitate de 100 ml, se dizolvă în 10 ml alcool metilic şi se tratează cu aproximativ 15 ml soluţie 5% de azotat de argint; apare un precipitat negru. Amestecul se agită şi se lasă să stea minimum 10 min în repaus. Se introduc apoi 10 ml soluţie 10% clorură de sodiu şi se agită din nou. După 5 min, amestecul se filtrează prin hîrtie de filtru (cu bandă albastră) avînd diametrul de 9 cm. Precipitatele se spală de trei ori cu cîte 10 ml apă distilată. Filtratele se reunesc într-un flacon conic, se introduc 10 picături soluţie indicator fenolftaleină şi se titrează cu soluţie 0,10 *n* de hidroxid de sodiu, pînă la virajul indicatorului (echivalentul = 0,08312 g). Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

Tabela 2

Nr. crt.	Cantitatea găsită, g/comprimat	Eroarea faţă de *M*, %
1	0,253	+0,003
2	0,253	+0,003
3	0,253	+0,003
4	0,253	+0,003
5	0,247	−0,003
6	0,246	−0,004
7	0,254	+0,004
8	0,253	+0,003
9	0,250	0,000
10	0,248	−0,002
11	0,249	−0,001
12	0,246	−0,004

$M = 0{,}250$; $S_M = \pm 0{,}0009$; $S = \pm 0{,}003$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}20$; $A = 0{,}250 \pm 0{,}002$

Pentru dozarea produsului din comprimate, se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate din comprimate (pulverizate în prealabil) echivalentă cu 0,15—0,20 g de tioamida acidului α-etilizonicotinic, se introduce într-un flacon cu o capacitate de 100 ml, se tratează cu 10 ml alcool metilic şi se menţine pe baia de apă timp de cîteva minute. Se introduc apoi 15 ml soluţie de azotat de argint, procedîndu-se în continuare după modul arătat la dozarea substanţei. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 2.

Pentru dozarea tioamidei acidului α-etilizonicotinic din supozitoare se procedează astfel: se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate din supozitoare echivalentă cu aproximativ 0,15—0,20 g de tioamida acidului α-etilizonicotinic, se introduce într-un flacon cu o capacitate de 100 ml şi se adaugă 10 ml alcool metilic, menţinîndu-se amestecul pe baia de apă timp de cîteva minute. Se tratează apoi cu aproximativ 15 ml soluţie 5% azotat de argint şi se procedează întocmai cum s-a arătat la dozarea substanţei.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 3.

Interpretarea rezultatelor. Pentru a aprecia erorile care pot apărea în cazul metodei stabilite s-a ţinut seamă de deplasarea *p*K al indicatorului, care s-a datorat pe de o parte influenţei concentraţiei saline şi pe de altă parte concentraţiei alcoolului metilic la sfîrşitul titrării. Admiţînd că pentru titrare s-au folosit aproximativ 15 ml soluţie de hidroxid de sodiu 0,10 *n*, concentraţia salină la sfîrşitul titrării este sub 0,5 *n*:

$$\frac{\frac{10.10}{58.100} + \frac{15.0{,}1}{1\,000}}{80} \cdot 1\,000 \simeq 0{,}25\ n,$$

de unde rezultă că deplasarea *p*K a indicatorului nu depăşeşte −0,17.

Întrucît concentraţia alcoolului la sfîrşitul titrării este sub 20% (~12,5%), deplasarea *p*K a indicatorului nu depăşeşte +0,10. Deoarece, la dozarea acizilor tari cu baze tari pentru variaţii sub ±0,25 unităţi *p*K, se obţin erori de titrare reduse, rezultă că în cazul metodei stabilite erorile care s-ar datora concentraţiei saline, precum şi concentraţiei alcoolice nu afectează sensibil rezultatele determinării. Aceste consideraţii asupra erorilor metodei sînt confirmate de rezultatele experimentale.

Tabela 3

Nr. crt.	Cantitatea găsită, g/supozitor	Eroarea faţă de *M*, %
1	0,4913	−0,0069
2	0,4987	+0,0005
3	0,4979	−0,0003
4	0,5001	+0,0019
5	0,4999	+0,0017
6	0,4997	+0,0015
7	0,5017	+0,0035
8	0,4995	−0,0013
9	0,4955	−0,0027
10	0,4977	−0,0005

$M = 0{,}4982$; $S_M = \pm 0{,}00\ 9$; $S = \pm 0{,}003$; $\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2.26$; $A = 0{,}4982 \pm 0{,}002$

Metoda stabilită este precisă, simplă, rapidă şi nu este interferată de excipienţii folosiţi în diferite forme farmaceutice (comprimate, supozitoare) şi nici de produşii de descompunere a tioamidei acidului α-etilizonicotinic.

R. Vasiliev şi Gr. Anastasescu: **Dozarea complexometrică a fosforului din glicerofosfaţi (Studiul mineralizării glicerofosfaţilor).**

Pe baza unor cercetări anterioare, autorii au stabilit o nouă metodă de dozare complexometrică a PO_4^{3-} prin precipitare cu exces de azotat de bismut în mediu de acid azotic şi retitrarea excesului de Bi^{3+} cu complexon III, la indicator violet de pirocatehină (lucrările Conferinţei naţionale de farmacie, Bucureşti, martie 1958, p. 160—167; C.A. **53**, 1959, 5019*a*). Aceeaşi metodă a fost folosită de G. Ciogolea, G. Morait şi colaboratorii (Farmacia, Bucureşti, **10**, nr. 6, 1962, p. 321) la dozarea hipofosfiţilor după oxidare în fosfaţi cu acid azotic, precum şi de R. Socolovschi (Rev. Chim. **13**, nr. 5, 1962, p. 306) «în controlul băilor de degresare, fosfatare etc.»

Autorii au extins cu rezultate bune metoda stabilită iniţial pentru dozarea PO_4^{3-} şi la dozarea glicerofosfaţilor după o prealabilă transformare în fosfaţi prin carbonizare şi tratare cu acid azotic (Farmaţia, Sofia, nr. 6, 1960, p. 3—7; C.A. **7**, 1962, 7433*h*).

Prezenta lucrare constituie un studiu comparativ a trei procedee de mineralizare a glicerofosfaţilor, prin care s-au obţinut rezultate bune la dozarea complexometrică a fosforului.

Partea experimentală. Reactivii necesari sînt: acid azotic concentrat, acid percloric concetrat, peroxid de sodiu, soluţie de acid azotic 10%, soluţie de azotat de bismut 0,05 *M* (14,30 g azotat bazic de bismut, 71,5 ml acid azotic concentrat şi apă distilată pînă la 1 000 ml), cu molaritatea stabilită complexometric, la indicator violet de pirocatehină (sau xilenol oranj), soluţie de complexon III (molaritatea stabilită pe zinc), soluţie indicator violet de pirocatehină 0,1% şi soluţie xilenol oranj 0,5%.

Tehnica de dozare a fosforului din glicerofosfaţi după mineralizare prin carbonizare şi tratare cu acid azotic este următoarea: 0,20—0,40 g substanţă se aduc într-o capsulă de porţelan (∅ = 60 mm) şi se carbonizează direct la flacăra unui bec, timp de 10 min. Reziduul se tratează cu 3 ml acid azotic concentrat şi se evaporă pe baia de apă. Operaţia se repetă încă o dată cu 1 ml acid azotic concentrat. Reziduul se încălzeşte 3—5 min cu aproximativ 5 ml apă distilată, iar după răcire se aduce cantitativ cu încă 35 ml apă distilată într-un balon cotat de 100 ml, se neutralizează cu soluţie *n* de hidroxid de sodiu la indicator fenolftaleină şi se tratează cu 40 ml soluţie 0,05 *M* de azotat de bismut. În eventualitatea prezenţei cantităţilor mai mari de cloruri, Cl^- se elimină adăugîndu-se 10 ml soluţie de azotat de argint 2% înaintea adăugării soluţiei de azotat de bismut. Pentru eliminarea SO_4^{2-} se procedează analog, folosindu-se 10 ml soluţie azotat de bariu 10%. Se completează cu apă distilată pînă la semn, se agită şi după 15 min se filtrează. Se aruncă primii 20—30 ml; următorii 50 ml din filtrat se aduc într-un flacon de titrare (500 ml), se dilueză cu aproximativ 50 ml apă distilată, se adaugă 0,5 ml soluţie indicator violet de pirocatehină şi se titrează pînă la primul viraj. Se adaugă încă 200 ml apă distilată şi se titrează pînă la virajul indicatorului de la albastru-violet la galben. În locul violetului de pirocatehină se pot folosi 2—3 picături soluţie xilenol oranj, pentru care s-au obţinut aceleaşi rezultate.

Calculele se efectuează după formula:

$$\frac{(V_1 - 2V_2).\ M.\ 100}{G} = g\%$$

în care:

V_1 — ml soluţie azotat de bismut 0,05*M*;

V_2 — ml soluţie complexon III folosiţi la titrarea excesului de Bi^{3+};

M — cantitatea echimolară = 0,010805 g monoglicerofosfat de sodiu anhidru sau 0,10507 g monoglicerofosfat de calciu anhidru sau 0,001549 g fosfor;

G — greutatea substanţei luate în lucru;

$g\%$ — conţinutul în procente.

Tabela 1

GLICEROFOSFAT DE SODIU (uscat la 105°C)

Nr. cr.	Procedeul de mineralizare folosit	$P\%$ pentru $n=12$ $A = M + t$; $S_m = 0{,}95$
1	Carbonizare + acid azotic	14,30±0,024
2	Acid percloric+acid azotic	14,30±0,007
3	Bomba Parr-Wurzschmitt	14,30±0,011

Mineralizarea cu acid percloric şi acid azotic: 0,20—0,40 g glicerofosfat se introduc într-un balon de 100 ml cu gît larg şi scurt, peste care se aduc 5 ml amestec de părţi egale de acid percloric şi acid azotic, şi se evaporă cu atenţie pe o baie de nisip. Se adaugă apoi 1—2 ml soluţie acid azotic 10% şi se evaporă pe baia de apă. Reziduul se încălzeşte 3—5 min cu 5 ml apă distilată, iar după răcire se aduce cantitativ cu încă 35 ml apă distilată într-un balon cotat de 100 ml. Se neutralizează cu soluţie *n* de hidroxid de sodiu la indicator fenolftaleină şi se procedează apoi după cum s-a arătat la metoda anterioară.

Mineralizarea cu ajutorul bombei Parr-Wurzschmitt: 0,20—0,40 g glicerofosfat se amestecă în bombă cu 4 g peroxid de sodiu şi se acoperă amestecul cu încă 2 g peroxid de sodiu. Se încălzeşte la flacăra unui bec timp de 15 min. Se răceşte, se pune bomba într-un pahar, peste care se adaugă 50 ml apă, şi se fierbe pînă cînd nu se mai degajă oxigen. Se răceşte, se transvazează cantitativ într-un balon cotat de 200 ml şi se neutralizează cu soluţie de acid azotic 25% la indicator fenolftaleină; se adaugă 40 ml soluţie azotat de bismut 0,05 *M*, procedîndu-se după cum s-a arătat anterior, cu excepţia că, pentru titrarea excesului de Bi^{3+}, se folosesc 100 ml din filtrat.

Rezultatele obţinute cu aceste trei procedee de mineralizare sînt arătate în tabela 1.

Experimentările autorilor au arătat că cele trei procedee folosite duc la rezultate concordante. Tehnica prin carbonizare şi tratare cu acid azotic este cea mai rapidă. Tehnica mineralizării cu acid percloric şi acid azotic prezintă avantaj în cazul prezenţei Cl^-, întrucît acesta se elimină ca HCl, nemaifiind necesară tratarea cu azotat de argint. Procedeul cu bomba Parr-Wurzschmitt, fiind clasic, a fost folosit pentru a compara rezultatele obţinute cu celelalte două metode.

Metoda complexometrică propusă are avantajul că permite dozarea PO_4^{3-} în mediu acid şi nu este deranjată de prezenţa ionilor NH_4^+; Li^+; Mg^{2+}; Ca^{2+}; Sr^{2+}; Ba^{2+}; Al^{3+}; Zn^{2+}; Ce^{3+}; Mn^{2+}; Co^{2+}; Ni^{2+}; Cd^{2+}; Cu^{2+}; Pb^{2+}; UO^{2+}; Ag^+. Interferează: Fe^{3+}; Ga^{3+}; In^{3+}; Zr^{4+}; Th^{4+}; Hg^{2+}; Cl^- (se poate elimina prin precipitare cu azotat de argint); AsO_4^{3-}; $Cr_2O_7^{2-}$; SO_4^{2-} (se poate elimina prin precipitare cu azotat de bariu).

Tehnica stabilită permite şi dozarea fosforului din glicerofosfaţii din diferite amestecuri medicamentoase.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

Măsurile pentru îmbunătăţirea selecţionării şi pregătirii cadrelor ştiinţifice în U.R.S.S.

Recent, C.C. al P.C.U.S. şi Consiliul de Miniştri al U.R.S.S. au adoptat hotărîrea privind îmbunătăţirea sistemului de selecţionare şi pregătire a cadrelor ştiinţifice.

În hotărîre se arată că în U.R.S.S. s-au realizat succese remarcabile în pregătirea cadrelor ştiinţifice. În prezent există 400 000 de lucrători ştiinţifici, dintre care numeroşi savanţi, doctori şi candidaţi în ştiinţe. Se constată că în ultimii ani au crescut nivelul teoretic şi valoarea practică a cercetărilor ştiinţifice. Dar în pregătirea şi selecţionarea cadrelor ştiinţifice s-au făcut remarcate şi o serie de lipsuri. Se menţionează ritmul de pregătire redus, promovarea lentă a tinerilor lucră-

tori științifici în activitatea științifică independentă și în funcții de răspundere, insuficienta preocupare pentru înlocuirea cadrelor care s-au dovedit inapte pentru munca științifică prin lucrători științifici mai capabili, adoptarea unor teme lipsite de importanță tehnico-științifică pentru disertațiile de aspirantură și doctorat, acordarea titlurilor științifice unor lucrări cu nivel științific scăzut. În vederea îmbunătățirii în viitor a selecționării și pregătirii cadrelor științifice, C.C. al P.C.U.S. și Consiliul de Miniștri al U.R.S.S. au adoptat o serie de măsuri.

Astfel, Comitetul de Stat pentru Coordonarea Cercetărilor Științifice de pe lîngă Consiliul de Miniștri al U.R.S.S., în colaborare cu Comisia de Stat a Planificării, Consiliul de Stat al Economiei, Ministerul Învățămîntului Superior și Mediu de Specialitate și Academia de Științe a U.R.S.S. au fost însărcinate cu elaborarea planurilor anuale și de perspectivă de pregătire a cadrelor științifice.

În scopul îmbunătățirii selecționării celor mai capabili tineri specialiști, care urmează a fi repartizați pe lîngă catedrele din învățămîntul superior și institutele de cercetări științifice, s-a aprobat instituirea funcției de cercetător stagiar cu o durată de pînă la doi ani.

Tinerii specialiști cu studii superioare, care fac stagiul de cercetător, vor fi supuși unei atestări anuale, iar la sfîrșitul stagiului vor fi repartizați la locurile de muncă respective, în conformitate cu regulile stabilite de repartizare a absolvenților învățămîntului superior. Specialiștii din institutele de cercetări departamentale și ale academiilor de științe din republicile unionale care au efectuat stagiul de cercetător se reîntorc la locurile de muncă de unde provin. Institutele de cercetări vor reține pentru activitate permanentă pe cei mai capabili dintre specialiștii care au efectuat stagiul.

Hotărîrea prevede îmbunătățirea condițiilor de promovare a tinerilor savanți în funcții de răspundere științifice.

Funcțiile de conducere din cadrul Academiei de Științe a U.R.S.S., al academiilor din republicile unionale, din institutele de cercetări departamentale și din învățămîntul superior (directori și directori adjuncți, rectori și prorectori, decani, șefi de secții și sectoare de cercetări) vor putea fi ocupate numai de persoane în vîrstă de maximum 65 ani. De la caz la caz, cu aprobarea prezidiilor academiilor sau a colegiilor din minister, se vor admite și excepții de la acest principiu.

Institutele de cercetări pot introduce funcția de cercetător științific principal-consultant, în care să fie încadrați doctori în științe și profesori pensionari, care să aibă în special atribuția pregătirii de cadre științifice.

În hotărîrea C.C. al P.C.U.S. și a Consiliului de Miniștri al U.R.S.S. se acordă mare atenție problemei de ridicare a nivelului disertațiilor pentru obținerea titlurilor științifice la un înalt nivel științific și practic. Lucrările de disertație trebuie să se axeze pe problemele teoretice și practice cele mai actuale, să conțină concluzii practice originale, să evidențieze capacitatea candidatului de a conduce în mod independent cercetarea și să dovedească orientarea sa în domeniul de specialitate.

Hotărîrea obligă consiliile științifice ale institutelor de cercetări și de învățămînt superior să controleze mai activ rolul și răspunderea conducătorilor științifici ai aspiranților și să urmărească în mod sistematic rapoartele savanților privind pregătirea cadrelor științifice.

Pentru a veni în sprijinul aspiranților, se vor lua măsurile necesare pentru editarea unor culegeri tematice, pentru publicarea lucrărilor, rezultatelor științifice și a disertațiilor în revistele de specialitate, pentru un schimb de experiență între consiliile științifice, pentru crearea unor condiții de lucru optime aspiranților.

Hotărîrea prevede înlocuirea concursurilor periodice pentru funcțiile științifice și atestările cercetătorilor-ajutori prin sistemul de alegere prin vot secret a cadrelor respective de către consiliul științific al instituției, și anume după fiecare cinci ani pentru cercetătorii științifici și cercetătorii principali și după fiecare trei ani pentru cercetătorii-ajutori. În cazul cînd rezultatul votului este negativ, funcțiile respective se declară vacante și se ocupă prin concurs.

În institutele de cercetări și de învățămînt superior, funcțiile vacante de colaborator științific-ajutor se ocupă, de asemenea, prin concurs.

Hotărîrea consideră ca inadmisibilă suprasolicitarea savanților cu numeroase sarcini organizatorice și obștești, care împiedică buna desfășurare a activității lor științifice, și prevede ca organizațiile de partid, Academia de Științe a U.R.S.S., academiile de științe republicane și ministerele să ia toate măsurile necesare pentru descărcarea oamenilor de știință de numeroasele sarcini.

Hotărîrea prevede, de asemenea, posibilitatea de îndrumare a savanților de seamă spre institutele de cercetări și catedrele de învățămînt superior ale republicilor unionale în vederea ținerii unor conferințe și acordării de asistență științifică la efectuarea lucrărilor de cercetare pe termen pînă la un an.

În încheiere, hotărîrea C.C. al P.C.U.S. și a Consiliului de Miniștri al U.R.S.S. stabilește ca în termen de șase luni Ministerul Învățămîntului Superior și Mediu de Specialitate al U.R.S.S., Academia de Științe a U.R.S.S. și Ministerul Educației al R.S.F.S.R. să elaboreze și să prezinte Comitetului Central al P.C.U.S. propuneri pentru selecționarea tinerilor celor mai capabili din învățămîntul mediu în vederea trimiterii lor la studii superioare.

Consfătuire asupra utilizării metodelor de extracție în chimia analitică

La Institutul de geochimie și chimie analitică « V. I. Vernadski » al Academiei de Științe a U.R.S.S. a avut loc o consfătuire consacrată aplicării extracției în chimia analitică. La consfătuire au participat peste 600 de colaboratori științifici, ingineri și tehnologi din institute de cercetări și întreprinderi.

O serie de referate (I. P. Alimarin, I. A. Zolotov, V. I. Kuzneţov, M. F. Puşlenkov etc.) au relevat cele mai importante realizări din domeniul teoriei extracției (mecanismul de extracție a acizilor, complecșilor ternari și interni, rolul apei în extracție, structura părții cationice a combinațiilor extrase etc.).

Comunicări interesante s-au prezentat în domeniul studierii compoziției compușilor extrași cu ajutorul metodei seriilor izomolare. S-a acordat un interes special extracției complecșilor interni și în special unei metode noi de mărire a selectivității de extracție a complecșilor interni din soluții puternic acide.

Participanții au examinat detaliat problema utilizării extracției pentru determinarea cantităților mici de elemente și impurități. S-au elaborat metode de determinare fotometric-extractivă a nichelului, cobaltului, itriului, lantanului, cuprului, arsenului, argintului.

O serie de referate au fost consacrate extracției elementelor radioactive (în speță extracția izotopilor radioactivi fără suport și determinarea conținutului de stronțiu-90).

Consfătuirea a relevat necesitatea lărgirii cercetărilor asupra mecanismului de extracție și a utilizării metodei de extracție în practica laboratoarelor de chimie analitică.

Consfătuire asupra noilor materiale semiconductoare

La Leningrad a avut loc recent o consfătuire cu caracter de schimb de experiență în problema unor noi materiale semiconductoare, convocată de Institutul de fizică tehnică « A. F. Joffe » al Academiei de Științe a U.R.S.S.

La consfătuire au participat peste 300 de savanți, care lucrează în domeniul teoriei, sintezei, al studiului caracteristicilor fizico-chimice, termo- și cristalochimice al materialelor semiconductoare.

Consfătuirea a examinat în mod amănunțit compușii elementelor din grupele III și V și în special stibiurile și arseniurile de indiu și galiu. În U.R.S.S. s-au obținut din aceste combinații binare diode, fotoelemente, fotorezistențe, generatoare Hall și alte dispozitive importante pentru tehnică.

În mod deosebit au atras atenția referatele privind studiul spectrului energetic al cristalelor acestor compuși, rolul zonelor de impurificare, mecanismul de dispersie al purtătorilor de curent la diferite temperaturi, precum și variația maselor eficace a purtătorilor de curent în funcție de concentrație și temperatură.

Un interes special s-a acordat studiului particularităților unor compuși semi-

conductori cu rețele cristaline defecte, precum și proprietăților electrice ale sulfurii, seleniurii și telururii de plumb.

O altă serie de comunicări a tratat problema structurii și proprietăților soluțiilor solide și a compușilor cu compoziție complexă. Comunicările referitoare la obținerea cristalelor de carbură de siliciu și la unele proprietăți ale acestora au arătat că și în acest domeniu există realizări remarcabile.

Pentru prima oară s-au prezentat lucrări ale savanților sovietici cu privire la tensiunea de vapori, entalpia de formare, diagramele de stare, procesele de cristalizare și metodele de purificare a unor materiale semiconductoare.

Cercetări interesante s-au efectuat în domeniul studierii particularităților structurale și a proprietăților electrice ale semiconductoarelor oxidice, care servesc la fabricarea termorezistențelor necesare pentru măsurarea temperaturii și reglarea diferitelor procese termice și electrice.

Consfătuirea a semnalat necesitatea unei coordonări mai eficace a lucrărilor din domeniul semiconductoarelor și a intensificării cercetărilor asupra obținerii monocristalelor, a studiului dendritelor și al compușilor termorefractari, a obținerii materialelor de înaltă puritate și a stabilirii metodelor de control analitic al purității (în speță al impurităților neutre, care pot influența apreciabil mobilitatea purtătorilor de curent).

Consfătuirea a recomandat cercetarea complexă a spectrului energetic și a mecanismului de dispersie a purtătorilor de curent în compuși semiconductori într-un interval larg de temperaturi, studiul obținerii și al metodelor de aliere a monocristalelor semiconductoare de înaltă puritate.

S-a recomandat, de asemenea, organizarea pe scară largă a lucrărilor pentru introducerea noilor materiale semiconductoare în tehnica construcției de aparate și instrumente pentru industrie.

Noi polimeri organofosforici

La Institutul de cercetări pentru fibre sintetice din U.R.S.S. s-a realizat sinteza unor noi poliesteri organofosforici pe bază de metilfosfonat de di-*p*-carbometoxifenil și a unor noi poliamide organofosforoase, pe bază de oxid de etil-di-*p*-carboxifenilfosfină.

Fosfonatul a fost preparat pe bază de diclorură de metilfosfonil și de *p*-hidroxibenzoat de metil, în prezența trietilaminei. Poliesterul a fost sintetizat din fosfonat și etilen-glicol, în prezența acetatului de zinc și a oxidului de plumb. Produsul este solid și se topește la 67–73°C. Viscozitatea specifică a unei soluții de 0,5% de poliester în tricrezol este de 0,07.

Produsele solide de condensare a fosfonatului cu etilen-glicol și tereftalat de dimetil sînt casante și se topesc între 170 și 205°C; viscozitatea specifică a soluțiilor lor de 0,5% în tricrezol variază între 0,18 și 0,22.

Oxidul de fosfină a fost preparat pe bază de triclorură fosforoasă și bromură de *p*-toluen și de magneziu. Poliamidele au fost obținute prin policondensarea sărurilor de etilen-diamină și de hexametilen-diamină cu oxidul.

Poliamida de etilen-diamină are o viscozitate specifică redusă și nu poate fi prelucrată în fibre. Poliamida de hexametilen-diamină este un produs solid, al cărui punct de topire este la 254–256°C și a cărui soluție de 0,5% în tricrezol are o viscozitate specifică de 6,3. Acest polimer poate fi prelucrat și în fibre.

Cercetări noi în U.R.S.S. în domeniul materialelor plastice

Au fost sintetizate poliamide și poliesteri nesaturați prin policondensare interfacială, cu ajutorul dicloruriei acidului fumaric și al diverselor diamine, respectiv fenolilor bivalenți. S-au obținut randamente de 50–60% față de randamentul teoretic. Poliamidele nesaturate rezistă la temperatura de 250–280°C, iar poliesterii la 120–140°C. S-a stabilit cu ajutorul razelor X că acești compuși au o structură cristalină.

★

Sulfofluorura de etilenă nu se polimerizează ca atare, însă poate fi folosită ca monomer pentru copolimerizarea cu stiren, acetat de vinil sau metacrilat de metil. Reacția de copolimerizare se efectuează într-o atmosferă de azot, folosindu-se drept inițiator de polimerizare azo-izobutironitrilul.

Copolimerii care se formează au un punct de înmuiere de peste 100°C. Copolimerul obținut cu stiren are un punct de înmuiere mai ridicat decît polistirenul și este mai puțin inflamabil.

★

S-a studiat polimerizarea izoprenului și copolimerizarea izoprenului cu stiren, cu ajutorul etil-litiului în mediu de toluen sau într-un amestec din toluen și trietilamină. S-a constatat că viteza de polimerizare a izoprenului este proporțională cu concentrația monomerului. Influența catalizatorului asupra vitezei de polimerizare depinde de mediul de reacție.

Au fost determinate constantele de viteză de polimerizare în lanț și energiile de activare.

★

S-au executat încercări de polimerizare și copolimerizare a esterilor vinilici ai acidului fosfinic. La polimerizarea fosfinatului de di-*n*-butil a fost încercat drept inițiator peroxidul de benzoil sau razele ionice. La copolimerizare s-au folosit clorura de vinil, acetatul de vinil și stirenul. S-au obținut randamente de 30–75%. Copolimerul din fosfinatul de di-*n*-butil și clorura de vinil a fost elastic, avînd o coloratie brună. Copolimerul cu stiren a avut proprietăți mai bune decît polistirenul.

Noi materiale refractare

Compușii intermetalici ai beriliului cu tantal, niobiu și zirconiu rezistă la oxidare la temperaturi de aproximativ 1 650°C.

Actualmente a început producția industrială a doi compuși intermetalici cu tantal, și anume $TaBe_{12}$ și Ta_2Be_{17}. Compușii $ZrBe_{13}$, $ZrBe_{17}$, $NbBe_{12}$, Nb_2Be_{17} și Nb_2Be_{19} sînt în curs de experimentare.

Acești compuși se obțin prin încălzirea beriliului fin divizat cu metalul respectiv pulverizat, la temperatura de 1 000–1 400°C. Compusul intermetalic rezultat se macină din nou. Prin analiza röntgenografică s-a dovedit că nu este vorba de un aliaj, ci de un compus bine definit, cu structură cristalină specifică.

Compușii menționați prezintă avantajul că au o greutate specifică redusă (ca cea a aluminiului) și că pot fi ușor prelucrați mecanic.

Sinteza vinilpirolidonului

La Institutul de polimeri înalți al Academiei de Științe a U.R.S.S. s-a pus la punct o nouă metodă pentru fabricarea prin sinteză a vinilpirolidonului, metodă care nu necesită nici acetilenă, nici presiune ridicată.

Sinteza se efectuează în patru etape, avînd la bază acidul sulfuric și folosind ca reactivi substanțe curente, ca: monoetanolamina și anhidrida acetică. Trebuie menționat că vinilpirolidonul este folosit și ca succedaneu de plasmă sanguină, ca dezintoxicant, precum și ca intermediar în fabricarea cleiurilor.

Sinteza corticotropinei

Un colectiv format din cercetătorii Institutului de chimie organică ai Institutului de cercetări farmaceutice și ai Fabricii de medicamente din Kőbárnya a sintetizat hormonul corticotropina. Acesta constă din 28 aminoacizi diverși și are aceeași activitate ca produsul natural.

NOUTĂȚI tehnico-științifice

Acum trei ani au început experimentări vaste pentru protecția culturilor agricole cu ajutorul unor rășini derivate din produse petroliere, care sînt aplicate sub forma unei emulsii apoase pulverizate pe sol. Pe cîmpurile de experimentare s-au obținut prin aplicarea acestui sistem de protecție sporuri de recoltă de 10—110% în funcție de tipul de cereale destinat experimentării. Aplicarea acestui mijloc de protecție are loc o dată cu însămînțarea cerealelor, cu ajutorul aceluiași tractor, la care se montează rezervorul de emulsie. Aceasta se stropește pe rîndurile pe care s-au introdus semințele, în fîșii late de 3—25 cm. Prin evaporarea apei, folosită ca mediu de dispersie, pe sol se formează un film subțire, insolubil, care apără culturile de un exces de umiditate, de secetă și de frig. Cerealele astfel cultivate se dezvoltă mai viguros, iar maturarea lor se face mai devreme.

Filmul aplicat pe sol micșorează eroziunea solului și reduce pierderile de insecticide și de îngrășăminte. Filmul de protecție este discontinuu și permite apelor provenite din precipitații să pătrundă în sol. Determinările efectuate asupra cerealelor cultivate după acest sistem nu prezintă modificări fiziologice sau reziduuri din rășinile aplicate pe sol. De asemenea, după o experiență de numai trei ani, s-a constatat că rășinile aplicate nu au efecte cumulative asupra solului, costul aplicării acestor emulsii este mai redus decît cel care utilizează filme de materiale plastice și se obțin sporuri mai mari de recoltă.

★

Politrifluormonocloretilena este un polimer cu proprietăți interesante, care au determinat în ultimii ani aplicarea sa industrială pe scară largă. Monomerul trifluorcloretilena se obține prin fluorurarea, cu ajutorul acidului fluorhidric anhidru, a unui amestec de clor și de percloretilenă în prezența catalizatorilor de tipul fluoroclorurilor de stibiu pentavalent. Ca produs intermediar se obține trifluortricloretanul, care este declorurat la trifluorcloretilenă, în prezența metanolului absolut, de către clorura de zinc. Monomerul astfel obținut are punctul de fierbere — 28°C și trebuie să fie foarte pur pentru polimerizare. Aceasta are loc în prezența peroxizilor minerali sau organici la temperaturi de ~ 5°C. La 100 părți monomer se folosesc, în 300 părți apă, 0,6 părți persulfat de potasiu, 0,23 părți bisulfit de sodiu și 0,03 părți sulfat feros. Gradul de transformare a monomerului, după douăzeci de ore, conform acestei rețete, este de 90%.

În cazul polimerizării în emulsie, acizii perfluorurați sînt folosiți ca emulgatori. Polimerizarea poate fi condusă fie spre polimeri cu greutate moleculară mare — rășini termoplastice —, fie spre ceruri și uleiuri, fie spre copolimeri, în special cu fluorură de viniliden. Rezistențele la coroziune ale politrifluorcloretilenei sînt ceva mai reduse decît ale politetrafluoretilenei, dar prelucrarea primului polimer se face mult mai ușor decît a celui de-al doilea, fapt pentru care produsul este mai mult utilizat.

Politrifluorcloretilena rezistă foarte bine la apă oxigenată, oxigen, ozon, acid sulfuric concentrat, oleum, acid azotic, la toți ceilalți acizi minerali, la bazele tari, precum și la majoritatea acizilor organici. Polimerul este neinflamabil, are rezistențe mari la abraziune, la compresiune și la tracțiune, este insensibil la apă și la acțiunea umidității, are caracteristici electrice ridicate, chiar în atmosferă umedă, și poate fi utilizat în condiții foarte bune între — 200 și + 180°C. Anumiți solvenți, ca hidrocarburile aromatice, precum și derivații halogenați din seria alifatică și aromatică provoacă o umflare a polimerului în condiții bine determinate de temperatură, durată și presiune. La temperatura uzuală, aceste modificări sînt minime pentru majoritatea solvenților și ușor sensibile pentru freon, iar la temperaturi de peste 100°C sînt mai mari, așa încît polimerul nu poate fi utilizat la cald în asemenea medii (benzen, tetraclorură de carbon, metiletilcetonă, toluen, xilen, monoclorbenzen, tricloretilenă, clorură de tionil etc.).

Datorită faptului că, spre deosebire de politetrafluoretilenă, politrifluorcloretilena se topește la cald fără să se descompună, acest polimer se prelucrează prin mijloacele uzuale folosite în industria materialelor plastice: comprimare, injecție, extrudere etc.

Politrifluorcloretilena poate fi prelucrată cu adaosuri de fibre de sticlă, azbest, grafit, argint etc., care îi modifică anumite proprietăți caracteristice. De asemenea, poate fi pigmentată. Prin prelucrare se pot obține piese sub formă amorfă transparentă sau sub formă cristalină. Formele amorfe transparente se obțin la piese avînd grosimea-limită de 10 mm, prin răcire bruscă după presare. Forma cristalină se obține prin răcire lentă.

Piesele de politrifluorcloretilenă pot fi prelucrate mecanic prin frezare sau rectificare.

În industria aeronautică se folosesc piese transparente din acest polimer pentru oxigenul lichid sau pentru alte dispozitive de presiune înaltă. În construcția de mașini, acest polimer este folosit la confecționarea lagărelor și a cuzineților; în industria electrotehnică, la circuite imprimate, la socluri de lămpi, la carcase de bobine și la cabluri electrice; în industria de medicamente politrifluorcloretilena se folosește la condiționarea anumitor produse farmaceutice și a catgutului, datorită faptului că poate fi sterilizată ușor cu raze ultraviolete, cu raze beta sau în autoclave. În medicină, discuri transparente din acest polimer sînt folosite pentru filtrarea sîngelui arterial în chirurgia cardiacă.

★

O nouă instalație pentru fabricarea oxidului de titan, pornind de la ilmenită, folosește un procedeu care permite reducerea consumului de acid sulfuric cu 33% față de procedeele anterioare. În acest procedeu, în prima fază ilmenita este tratată cu acid sulfuric diluat la circa 250°C, sub o presiune de 21 at. În mediul de reacție se introduce bioxidul de sulf, pentru reducerea ionilor ferici în ioni feroși. Ilmenita este în aceste condiții parțial dizolvată. Masa de reacție rezultată este decantată și separată cu ajutorul unor hidrocicloane, obținîndu-se un oxid de titan brut, cu un conținut de peste 80% titan și cu maximum 5% Fe_2O_3. Oxidul de titan brut este tratat cu o nouă cantitate de acid sulfuric, pentru a se realiza o dizolvare completă a titanului sub formă de sulfat și a impurităților sub formă de sulfat feros. Aceste operații au loc în proces continuu în conducte învelite cu conducte de abur. Sulfatul de titan hidrolizează cu apa la temperaturi sub 90°C, limită peste care hidroliza este foarte rapidă, pînă se ajunge la un echilibru. La acest echilibru, apariția acidului sulfuric liber, care reacționează ca agent-tampon, încetinește hidroliza restului de sulfat de titan.

Datorită acestui fapt au loc două procese de hidroliză diferite, care duc la două calităţi diferite de hidroxid de titan: prima, alcătuită din cristale de dimensiuni mari, impurificată cu alte metale, şi care nu poate fi folosită la prepararea pigmenţilor, şi a doua, obţinută prin hidroliză lentă din cristale mici, dar foarte pure, corespunzătoare fabricării pigmenţilor. Pentru evitarea primei hidrolize, soluţia de sulfaţi este introdusă într-o soluţie de sulfaţi parţial hidrolizaţi, care circulă în instalaţie. Prezenţa acidului liber din această soluţie întîrzie procesul de hidroliză, care în aceste condiţii durează circa o oră.

★

Peroxidicarbonatul de diizopropil a început să fie produs pe scară industrială în vederea utilizării lui drept catalizator de polimerizare pentru etilenă, stiren, acetat de vinil, esteri vinilici, esteri acrilici şi metacrilici, esteri alilici, amestecuri de poliesteri etc. Avantajele principale pe care le prezintă utilizarea acestui nou catalizator constau în stabilitatea culorii, a rezistenţei la îmbătrînire şi a structurii liniare a polimerilor obţinuţi. Polimerizările au loc la o temperatură cu ~ 25°C mai redusă decît cea necesară în cazul folosirii drept catalizator a peroxidului de benzoil. Astfel, pentru polimerizarea clorurii de vinil în suspensie se folosesc 0,02 părţi catalizator la 100 părţi monomer, la temperaturi variind între 35 şi 50°C.

Folosirea acestui catalizator la polimerizarea etilenei a permis obţinerea unei polietilene de densitate medie de ~ 0,95, lucrîndu-se în instalaţii de polimerizare sub presiuni ridicate.

Dezavantajul principal al peroxidicarbonatului de diizopropil constă în faptul că acesta se descompune spontan la temperatura obişnuită, cu degajare mare de gaze, fapt pentru care el trebuie manipulat şi depozitat la temperaturi sub — 18°C.

★

O nouă instalaţie pentru fabricarea stirenului se află în curs de construcţie. Această instalaţie, cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an, se bazează pe etilarea benzenului şi dehidrogenarea etilbenzenului, folosindu-se cele mai noi perfecţionări aduse în ultimul timp acestui proces tehnologic.

★

Prin utilizarea electrozilor confecţionaţi din metale dure refractare în locul oţelurilor aliate drept catozi în celulele de electroliză a aluminiului, se îmbunătăţeşte randamentul de curent cu circa 15%. Procedeul, care permite în paralel şi o creştere a capacităţii de producţie a instalaţiei, este în curs de aplicare în industrie.

★

Cantităţile din ce în ce mai mari de acid clorhidric rezidual, care rezultă din procesele de clorurare substitutivă organică, precum şi apariţia unui procedeu foarte economic de obţinere a acestuia prin descompunerea termică a clorurilor au pus problema folosirii acidului clorhidric la fabricarea îngrăşămintelor chimice.

Numeroase zăcăminte de fosfaţi naturali conţin cantităţi importante de carbonat de calciu, care poate fi îndepărtat cu ajutorul acidului clorhidric, pentru îmbogăţirea acestora în fosfor. Concentrarea fosfaţilor naturali pe această cale constă în dizolvarea lor într-o soluţie apoasă de acid clorhidric, folosită într-o cantitate suficientă pentru a transforma tot fosforul conţinut în fosfaţi în fosfat monocalcic. Soluţiei de fosfat monocalcic şi clorură de calciu i se adaugă o nouă cantitate de rocă fosfatică. Carbonatul de calciu, pe care aceasta îl conţine, acţionează ca precipitant al fosfatului din soluţii. Pentru a asigura o recuperare completă a fosfaţilor solubili, reglarea finală se realizează prin adaosul unor mici cantităţi de lapte de var. Apele-mume rezultate, conţinînd în principal clorură de calciu, sînt separate prin decantare. Precipitatul, alcătuit în principal din fosfaţi di- şi tricalcici şi din apatită nemodificată, conţine 30—36% P_2O_5. Metoda descrisă se pretează la o industrializare prin proces continuu, iar fosfatul dicalcic rezultat este folosit la fabricarea superfosfatului triplu. O altă cale de valorificare a acidului clorhidric în industria îngrăşămintelor chimice constă în folosirea acestuia la fabricarea acidului fosforic liber.

Procedeul propus se bazează pe faptul că, din soluţia de acid fosforic şi clorură de calciu, acidul fosforic se extrage cu ajutorul unui solvent potrivit, care apoi se recuperează prin distilare. Ca solvenţi se folosesc alcooli alifatici avînd minimum trei atomi de carbon, ca: propanol, butanol, pentanol, precum şi amestecul lor, sau cetone, sau solvenţi polari.

★

Un nou procedeu petrochimic pentru obţinerea glicerinei a permis construirea unei instalaţii cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an. Acest procedeu constă în trecerea oxidului de propilenă în alcool alilic în prezenţa unui nou catalizator, şi apoi în trecerea acestuia în glicerină. Alcoolul alilic rezultat ca intermediar are un înalt grad de puritate şi se obţine cu randamente superioare celor realizate în procedeele folosite pînă acum. Noua instalaţie cuprinde şi o secţie pentru regenerarea catalizatorului.

★

La Institutul de cercetări pentru petrol şi gaze naturale din R. P. Ungară s-a pus la punct un nou procedeu de adsorbţie, care permite separarea hidrocarburilor uşoare în fază gazoasă prin adsorbţie pe particule de cărbune activ. În acest scop este necesară o coloană de peste 30 m înălţime, care funcţionează pe un principiu analog celui de hipersorbţie. Cărbunele activ folosit se prezintă sub formă de granule avînd lungimea de circa 3 mm şi diametrul de 6 mm. Regenerarea cărbunelui activ se face prin trecerea gazelor de combustie la temperaturi de ~ 400°C. Cărbunele recuperat la baza coloanei de adsorbţie este reciclat şi transportat la partea superioară a acesteia, chiar cu ajutorul gazelor supuse purificării, iar pulberea rezultată este reţinută cu ajutorul unui ciclon.

★

Tetraclorura de vanadiu a început să fie utilizată ca agent de clorurare. Ea reacţionează la temperatura obişnuită cu etilena, formînd clorură de etilenă şi triclorură de vanadiu. De asemenea, tetraclorura de vanadiu clorurează cu uşurinţă toluenul. Ea poate fi totodată utilizată drept catalizator intermediar de polimerizare la prepararea compuşilor organometalici. Tetraclorura de vanadiu se prezintă sub forma unui lichid roşu-brun, sensibil la căldură şi la lumină şi care reacţionează foarte violent cu apa.

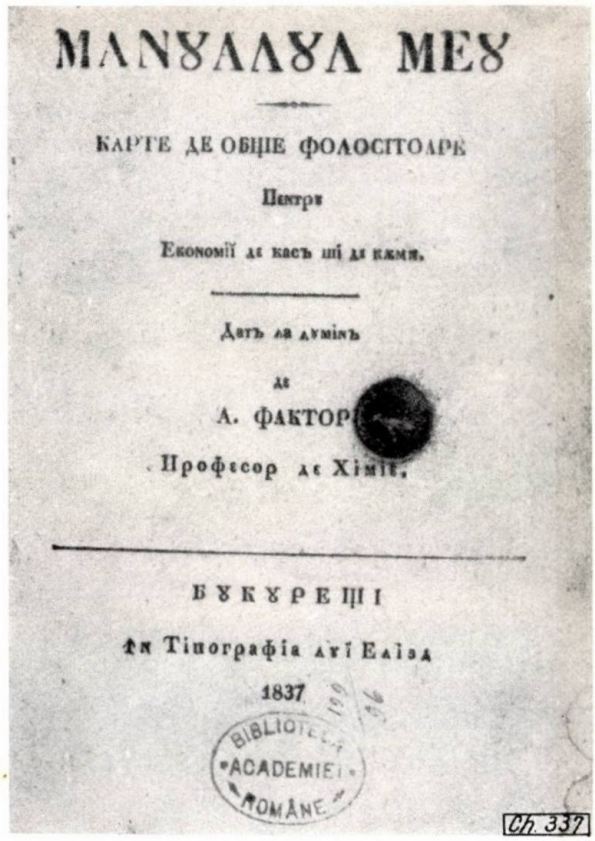
★

Pentafluorcloretanul este un gaz incolor şi neinflamabil, care a început să fie utilizat industrial ca dielectric gazos, datorită faptului că are o constantă dielectrică de 2,8 ori mai mare decît a azotului. Acest gaz nu este toxic şi se livrează lichefiat în butelii. El este utilizat în electronică, la transformatoare, precum şi la construcţia condensatoarelor mari pînă la temperaturi de 200°C.

★

În procedeele folosite pînă acum pentru granularea ureei, în vederea utilizării acesteia ca îngrăşămînt, se formează — datorită încălzirii prin condensare — biuret, care dăunează calităţii de îngrăşămînt. Pentru înlăturarea acestui dezavantaj, s-a elaborat un procedeu care constă în transformarea din nou în uree a biuretului format în timpul granulării. În acest scop, granulele de uree de la turnul de granulare sînt introduse într-un rezervor, în care se introduce apoi amoniac sub presiune. În acest mod, conţinutul în biuret al granulelor de uree preparate la o temperatură de 140°C poate fi redus la sub 0,2% dacă presiunea amoniacului în rezervorul în care sînt introduse granulele atinge 80 at.

Prima carte de chimie practică romînească



МАНѸАЛѸА МЕѸ

КАРТЕ ДЕ ОБЩЕ ФОЛОСІТОАРЕ

Пентрѹ

Економії де касъ ші де кѫмѫ.

Датъ ла дѹмінъ

де

А. ФАКТОР

Професор де Хіміе.

БѸКѸРЕЩІ

ѿ Тіпографіа лѹї Еліза

1837

BIBLIOTECA ACADEMIEI ROMÂNE

Ch. 337

În anul 1837 a fost tipărită, în imprimeria lui Eliade Rădulescu din Bucureşti, o lucrare întocmită de A. F a c t o r, profesor de chimie, intitulată « *Manualul meu* ».

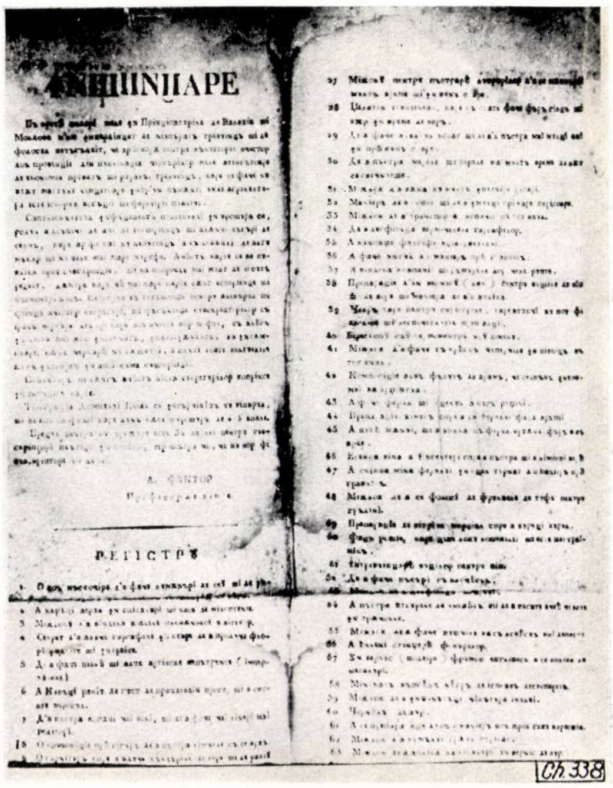
Această modestă lucrare constituie nu numai cea dintîi carte de chimie practică, aplicabilă cu folos în economia casnică, dar reprezintă şi o adevărată colecţie de « priorităţi » chimice; lucrarea este în acelaşi timp cea dintîi carte romînească de tehnologie chimică aplicată şi cea dintîi lucrare apărută la noi în care se prezintă obţinerea unor îngrăşăminte insecticide şi raticide chimice, cleiuri tehnice, antiseptice chimice, coagulanţi chimici, precum şi multe alte produse din diferite ramuri ale chimiei aplicate.

Lucrarea lui F a c t o r are un volum total de abia 36 de pagini. Printre procedeele de lucru descrise se află o metodă de a pregăti lumînări « dintr-o alcătuire în care nu intră seu, nici alte părţi unsuroase », un mijloc deosebit de practic de a scoate petele de unsoare, uleiuri sau smoală de pe haine, din stofe, reţete de fabricat cerneluri colorate, « care nu se şterg niciodată », diferite mijloace insecticide, precum şi procesul tehnologic de fabricare a « săpunurilor spornice » şi a « surogatelor lor ».

Pentru prepararea unora dintre aceste produse (insecticidele), autorul propune folosirea « uleiului de piatră » (petrolul).

Un interes egal cu cărticica însăşi îl prezintă însă o foarte curioasă « înştiinţare », adevărat afiş împăturit, care însoţeşte cartea ca o anexă de mari dimensiuni. Acest afiş cuprinde o înşirare de 197 procedee de lucru, în cea mai mare parte chimice.

În partea introductivă a afişului, autorul « înfăţişează publicului rodul a 20 de ani de experienţe adînci », de « băgări de seamă, care ar fi cu neputinţă de a fi dobîndite de alţii, măcar



ѲЕЩІНЦАРЕ

РЕГІСТРѸ

Ch. 338

şi cu cele mai mari jertfe ». Cu această ocazie mai aflăm că F a c t o r intenţiona să publice un număr de 12 broşuri (din care, de fapt, a apărut una), al căror preţ era stabilit în total la 32 lei pentru subscriitorii fondurilor necesare tipăririi şi la 40 lei pentru restul cititorilor.

Tipărirea broşurilor anunţate de F a c t o r urma să fie efectuată în nu mai puţin de 12 ani (« Tipografia d-lui Eliad se însărcinează cu tipărirea şi va ieşi pe fiecare an cîte o broşură de 4—5 coale »).

În continuare, înştiinţarea conţine expunerea sumarului viitor al broşurilor, cuprinzînd 197 de puncte, dintre care 76 privesc preparări şi fabricaţii pur chimice. Printre acestea se

află decoloranți pentru textile, pastă de chibrituri, coloranți chimici, vopsele pentru lemn și «metaluri», cerneluri divers colorate, săpunuri diverse, insecticide, dedurizanți ai apei, apă minerală artificială («a prepara apă după o mecanică nouă, din gaz carbonic») etc.

Încercînd să cunoaștem pregătirea profesională a profesorului de chimie Factor, nu am reușit să aflăm mai mult decît mărturisește el însuși în «precuvîntarea» cărții sale.

El scrie:

«Nu voi să zic că toate cele aici cuprinse rețete ar fi de mine însumi descoperite, pentru că ele sînt de mine parte adunate și de mine îndreptate, iar numai parte de mine însumi descoperite».

«...Am hotărît a da la lumină o carte care în limba romînească încă nu s-a ieșit... pentru fabricanți, meșteșugari și îndeobște pentru orice clasă de oameni. Gîndul meu este de a alcătui această carte așa de lămurit și lesne de priceput, cît oricineva și însuși plugarul fără cea mai puțină cunoștință de chimie, singur să-și poată a le găti...»

Vorbind despre locurile de unde și-a dobîndit temeinicele sale cunoștințe de chimie practică, Factor precizează:

«În călătoriile mele prin cea mai mare parte a Europei, am învățat eu, în mai multe de frunte și de căpetenie orașe, pe multe sute de școlari... și am și primit în scris mărturisirea meșteșugurilor și a științei mele».

Și el încheie:

«În încredințare că cea de mai mulți ani a mea osteneală întru cîștigarea de cunoștințe chimice în toate țările nu au fost deșartă... nu preget a (re)comanda orișicui această cărticică».

Iată expresia stîngace a intențiilor numai parțial traduse în faptă de către unul dintre cei dintîi popularizatori ai științei practice la noi în țară, schița, mai mult decît sumară, a unei prea timpurii enciclopedii de cunoștințe folositoare, cu un destul de substanțial conținut chimic. «Manualul meu» reprezintă o dată în istoria publicisticii de informare și răspîndire a cunoștințelor științifice practice în țara noastră, fiind, în același timp, și prima carte de chimie propriu-zisă scrisă și tipărită la noi.

Nu putem însă încheia aceste rînduri despre un vrednic înaintaș al chimiei romînești fără a mai adăuga că, în afară de manualul său, A. Factor a mai lăsat o interesantă dovadă a trecerii sale prin București. Este vorba despre o scrisoare adresată domnitorului țării, prin care-i cere aprobarea de a deschide o fabrică de lumînări.

Considerăm interesant de a reda textul acestei «jalbe», aprobate de domnitor și apoi de sfatul orășenesc al orașului București la 27 august 1837:

«Luminăției sale, principele domnitor al Valahiei
Principe,

Prea umilul subsemnat A. Factor, profesor de chimie, am cinstea de a vă aduce la cunoștință, cu tot respectul, că, fiind posesorul unor secrete încercate și nespus de trebuincioase, pe care le-am verificat în cele mai mari capitale și orașe ale Europei și pentru care am obținut brevete de la diverși suverani și aprecierea celor mai celebri și distinși oameni, am intenția să le public în timpul șederii mele în această capitală. Ca urmare, rog stăruitor pe luminăția voastră să binevoiți a-mi acorda un privilegiu exclusiv pentru fabricația și vînzarea unor lumînări noi, inventate de mine și care, între alte avantaje, sînt și foarte ieftine.

Umilul și ascultătorul dv. servitor
A. FACTOR
profesor de chimie»

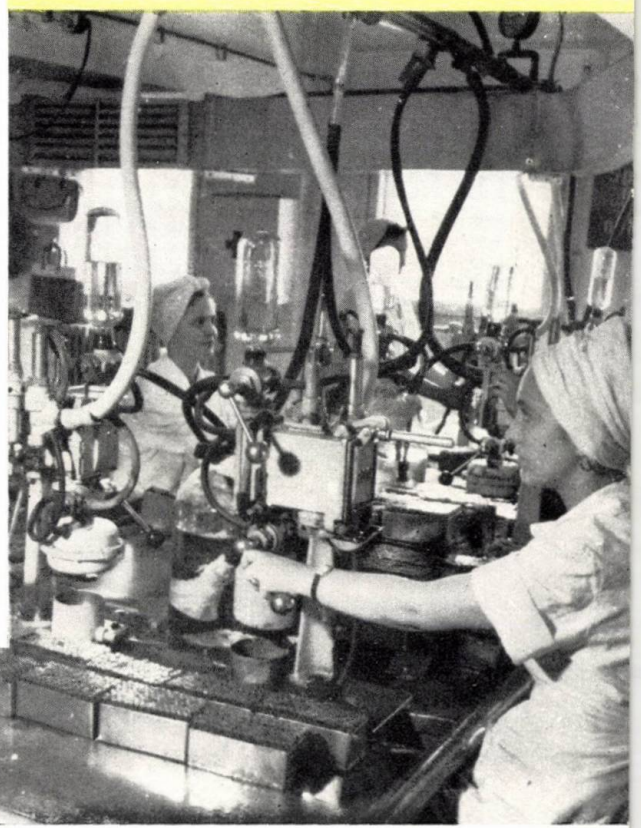
Rezoluția domnească cere sfatului «*să ia jalba în băgare de seamă căutînd folosul ce se poate dobîndi prin așezarea unei asemenea industrii*»...

Din indicațiile furnizate prin alte mărturii ale vremii reiese că Factor voia să introducă în țară fabricarea lumînărilor de stearină. Arhivele însă nu ne-au mai lăsat nici o altă urmă despre acest întreprinzător profesor de chimie.

Bibliografie

1. Factor, A. „Manualul meu", București, 1837.
2. *** Istoricul iluminatului. În: Buletinul Soc. Politehnice 1931, p. 525.

D. Todericiu



Fabrica „Fiola". Secția de spălat fiole goale și secția automatizată de închis fiole.

DOCUMENTARE

Anorganică

O nouă metodă de obținere a hidrurilor complexe

Alunatul de sodiu (hidrura de sodiu-aluminiu) se obține după un nou procedeu prin hidrogenarea directă a sodiului în prezența prafului de aluminiu într-un dizolvant organic, la presiune înaltă. Drept dizolvant se întrebuințează hidrocarburi, eteri sau eteri ciclici. La presiunea de 135 at și temperatura de 150°C se realizează o conversie de 99,5% raportată la sodiu. Durata reacției este de 3—8 ore, în funcție de dizolvant și de temperatura reacției.

09—1—045

Uraniu sinterizat, reinforsat cu oxid de uraniu

Pentru obținerea uraniului metalic, hidrura de uraniu se oxidează, într-o atmosferă de argon, cu o cantitate exact dozată de oxigen. Apoi se oxidează cu o cantitate de oxigen necesară pentru acoperirea granulelor de uraniu rezultate cu o peliculă de oxid de uraniu. Granulele obținute se presează la cald în vid și apoi se extrud. Materialul obținut conține 6—23 volum % oxizi. Un produs cu un conținut de 20% oxid are o rezistență la încovoiere la 950°C egală cu cea a uraniului metalic la 110°C.

09—1—046

Metode noi de obținere a bioxidului de titan

Prin dezincrustarea minereurilor de titan, cu ajutorul clorului gazos, se formează tetraclorură de titan, care, prin oxidare cu oxigen sau cu aer îmbogățit în oxigen, se transformă cu un randament de 95% în bioxid de titan. Acesta este mai fin divizat decît bioxidul de titan obținut pe cale obișnuită și are o putere de acoperire mai mare. Din 2,5 kg $TiCl_4$ se obține 1 kg TiO_2.

Oxidarea tetraclorurii de titan poate să aibă loc la 400—800°C, în pat fluidizat cu un exces de oxigen.

După un alt procedeu, minereul se tratează cu acid sulfuric concentrat la 225°C la o presiune de 21 kg/cm² și apoi se prelucrează în mod obișnuit.

09—1—047

Un nou izotop al heliului

A fost obținut un nou izotop al heliului, ^6He, cu greutatea moleculară 6, într-un reactor nuclear experimental, prin bombardarea ^9Be cu neutroni. Noul izotop are o perioadă de înjumătățire de circa 0,8 s.

09—1—048

Prepararea clorurii de magneziu pentru obținerea electrolitică a magneziului metalic

S-a propus folosirea clorurii de magneziu anhidre pentru obținerea electrolitică a magneziului metalic. Clorura de magneziu hexahidratată n-a putut fi deshidratată din cauza unor dificultăți tehnice. De aceea s-au efectuat încercări pentru obținerea $MgCl_2$ anhidre, prin clorurarea oxidului de magneziu, sub formă de tablete, cu un adaos de cărbune și $MgCl_2$. Încercările au arătat că clorurarea poate fi executată în condiții optime dacă tabletele au o compoziție corespunzătoare formulei $MgCl_2 \cdot xMg(OH)_2 \cdot yH_2O$, de exemplu cînd $x = 3$ și $y = 8$.

Au fost determinați, de asemenea, factorii care influențează calitatea clorurii de magneziu, precum și randamentul de clorurare.

09—1—049

Diamante industriale radioactive

A fost brevetat un nou procedeu pentru obținerea diamantelor sintetice industriale radioactive. Avantajul acestor diamante constă în faptul că ele ionizează aerul din cauza radiațiilor emise, și astfel nu permite acumularea electricității statice pe uneltele de tăiere sau de polizare, care cauzează acoperirea uneltelor cu praf și cu părți metalice atrase de electricitate.

Diamantele radioactive se obțin din grafit în prezența unui catalizator metalic (de exemplu nichel), cu un adaos mic de metal radioactiv, la presiune înaltă. Radioactivitatea este slabă și nu prezintă nici un pericol din punct de vedere al protecției muncii.

09—1—050

Folosirea fosfatului de crom ca pigment inhibitor de coroziune

Fosfatul de crom este un pigment de culoare albastră-verzuie, avînd formula chimică $CrPO_4 \cdot \sim 3\ H_2O$, și se întrebuințează ca inhibitor de coroziune în locul pigmenților pe bază de plumb. El nu este toxic și poate fi folosit fără măsuri speciale pentru protecția muncii. Fosfatul de crom este compatibil cu toți lianții organici și îmbunătățește aderența vopselei pe suprafețe metalice.

09—1—051

Cercetări pentru obținerea și purificarea seleniului

Nămolul rezultat la fabricarea acidului sulfuric conține o cantitate de peste 2% seleniu. În R. P. Ungară s-au întreprins cercetări pentru valorificarea nămolului fie prin oxidare cu acid azotic, fie prin distilare, fie prin prăjire.

Consumul de acid azotic la dezincrustarea nămolului depinde de prezența impurităților și în special a plumbului. Din cauza impurităților se consumă de aproximativ 8 ori mai mult acid azotic 65% decît cel necesar teoretic la oxidarea seleniului. Metoda nu este rentabilă prelucrării nămolului cu un conținut de sub 2% seleniu și este dificilă din cauza pericolului de spumare a amestecului de reacție și a degajării gazelor nitroase.

Cercetările în legătură cu distilarea seleniului din nămol nu au dat rezultate bune. La temperaturi pînă la ~720°C nu s-au putut obține decît 30—50% din seleniul prezent, iar la temperaturi ridicate pînă la 1 000—1 200°C s-a obținut un amestec de seleniu, telur și plumb greu de purificat.

Metoda de obținere a seleniului prin prăjire a fost încercată, pe de o parte, asupra nămolului înnobilat care rezultă la rafinarea electrolitică a cuprului și la fabricarea sulfatului de cupru, pe de altă parte asupra nămolului de la fabricarea acidului sulfuric.

Metoda de prăjire prezintă avantajul că necesită cantități minime de chimicale, dînd randamente maxime.

La prăjirea în prezența acidului sulfuric, seleniul se transformă în bioxid de seleniu, care sublimă. Acesta se absoarbe în apă și se reduce în seleniu prin barbotare cu bioxid de sulf. Se obține un seleniu avînd o puritate de 98%. Seleniul brut se purifică prin distilare în vid la 500°C, după o spălare prealabilă cu hidroxid de sodiu pentru eliminarea arsenului. Se obține un seleniu de 99,9%. Seleniu de aceeași puritate se poate obține prin extracția acidului selenos cu alcool izobutilic dintr-o soluție acidă, extracția fazei organice cu apă și precipitarea seleniului cu SO_2. Seleniu mai pur se poate obține prin repetarea extracției.

Seleniul foarte pur poate fi obținut prin folosirea schimbătorilor de ioni, însă costul acestei purificări este relativ ridicat.

La purificarea seleniului se poate obține ca produs secundar telur, și anume aproximativ 30—50 kg la o tonă seleniu.

09—1—052

Obținerea ^{137}Cs prin extracție

Cesiul-137 poate fi obținut prin absorbție selectivă din soluțiile deșeurilor nucleare radioactive, cu ajutorul fosfomolibdatului de amoniu, urmată de extracția fosfomolibdatului.

Absorbția are loc în coloane umplute cu fosfomolibdat de amoniu, care reține ionii de ^{137}Cs din soluție și cantități mici de zirconiu. Acestea se elueză din coloană, prin spălare cu o soluție de acid fluorhidric și acid sulfuric.

Materialul rămas în coloană după eluarea zirconiului se dizolvă în alcalii, se filtrează, se elimină amoniacul și se acidulează cu acid oxalic la $pH = 5,5$. Soluția obținută trece printr-o altă coloană, umplută cu fosfat de zirconiu, care absoarbe ionii de cesiu. După eluarea sodiului din coloană cu ajutorul unei soluții de acid clorhidric 0,1 *n*, cesiul se elueză cu o soluție de acid clorhidric 6 *n*, sub formă de $^{137}CsCl$.

09—1—053

Posibilitățile de obținere a acidului clorhidric prin scindarea termică a clorurii de magneziu hidratat

Într-o instalație experimentală s-au întreprins încercări pentru obținerea acidului clorhidric concentrat (cu 32% HCl și 68% H_2O) și a acidului clorhidric gazos uscat din clorura de magneziu hidratat.

Instalația experimentală cuprinde trei secții, și anume:

— purificarea leșiei;
— atomizarea leșiei și scindarea clorurii de magneziu;
— obținerea acidului clorhidric.

Secția de obținere a acidului clorhidric este formată din trei turnuri. În primul turn are loc desprăfuirea gazelor brute și condensarea parțială a vaporilor de apă; în al doilea turn se condensează acidul clorhidric și apa prin răcire cu acid clorhidric de aceeași concentrație ca și acela de obținut. În al treilea turn are loc spălarea gazelor reziduale cu apă.

La absorbția adiabatică, căldura mare de dizolvare a acidului clorhidric se întrebuințează la evaporarea apei. Gazele reziduale sînt libere de acid clorhidric. Obținerea acidului clorhidric concentrat pe această cale este posibilă numai în cazul cînd gazele conțin cantități minime de apă.

Prin metoda de condensare izotermă se elimină cea mai mare parte a acidului clorhidric și a apei din gazele brute. Căldura de condensare a vaporilor de apă și căldura de dizolvare a acidului clorhidric sînt transmise unui acid clorhidric recirculat. Se obține un acid clorhidric destul de concentrat, însă pierderile de acid clorhidric cît și consumul ridicat de energie sînt destul de însemnate.

Gazul brut obținut în instalația experimentală are un conținut de numai 22% HCl. Pentru obținerea acidului clorhidric concentrat există mai multe posibilități, și anume:

— micșorarea conținutului în vapori de apă prin deshidratarea prealabilă a leșiei cu ajutorul atomizorului;
— ameliorarea operației de desprăfuire a gazelor;
— condensarea parțială a vaporilor de apă;
— micșorarea proporției gazelor inerte în gazele brute.

Prin aceste îmbunătățiri se urmărește obținerea acidului clorhidric de 28% prin metoda de absorbție adiabatică, respectiv de 32% prin condensarea izotermă, fără obținerea unui acid azotrop ca deșeu.

În continuarea încercărilor s-a realizat scindarea termică a clorurii de magneziu hidratat în pat fluidizat, vehiculat de acid clorhidric azeotrop, supraîncălzit.

09—1—054

Metodă îmbunătățită pentru obținerea magneziului

Obținerea magneziului cu ajutorul ferosiliciului a fost mult îmbunătățită după un nou procedeu, încercat într-o instalație-pilot.

Spre deosebire de procedeul clasic, se întrebuințează un amestec de oxid de calciu și magneziu (obținut prin arderea dolomitei), măcinat la dimensiuni destul de mari, și un ferosiliciu impur, determinînd astfel economii importante de materie primă.

Dolomita arsă și măcinată se introduce imediat fără răcire prealabilă în reactor, concomitent cu ferosiliciul, economisind astfel cantități mari de combustibil.

Reducerea are loc la un vid de 20—25 mm col. Hg în prezența hidrogenului. Vaporii de magneziu sînt reținuți cu ajutorul unui filtru de cocs menținut la o temperatură la care magneziul rămîne încă în fază de vapori, dar impuritățile se solidifică. Cocsul este reînnoit continuu pe filtru. Vaporii de magneziu se condensează la partea superioară a filtrului; particulele de cocs impurificat se adună la partea inferioară a aparatului, de unde sînt evacuate periodic.

Se obține un magneziu avînd o puritate de 99,9%, cu un conținut de aproximativ 0,1% mangan.

09—1—055

Încercări de reducere a topiturilor de fluorură de sodiu cu aluminiu

La reducerea topiturilor de fluorură de sodiu cu un adaos de fluorură de aluminiu, respectiv de clorură de sodiu și aluminiu metalic, cantitatea de sodiu care se formează este proporțională cu cantitatea de AlF_3 adăugată.

Reacțiile pot fi exprimate conform ecuațiilor:

$$3NaF + Al \rightarrow AlF_3 + 3Na; \quad (Na : Al = 3 : 1);$$

$$4NaF + 2Al \rightarrow Al^{I}[AlF_4] + 4Na; \quad (Na : Al = 2 : 1);$$

$$6NaF + 4Al \rightarrow Al^{I}_{3}[AlF_6] + 6Na; \quad (Na : Al = 1,5 : 1).$$

Se crede că existența criolitului de aluminiu, în care aluminiul este monovalent, este dovedită în topiturile în care se găsește aluminiul metalic.

09—1—056

Organică

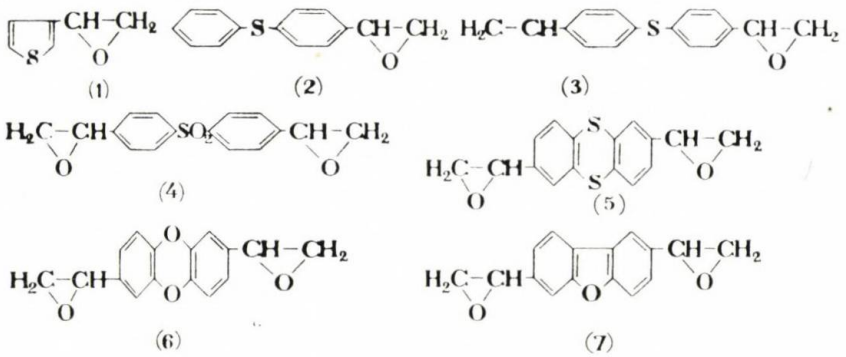
Extracția butadienei din amestecuri

Butadiena poate fi extrasă din fracțiunile C_4 cu un conținut de 20—30% butadienă, care rezultă la procedeul houdrycracare, cu ajutorul *N*-metil-pirolidinei. Butadiena rezultată este atît de pură, încît poate fi folosită direct pentru polimerizarea stereospecifică.

09—2—038

Noi compuși epoxilici aromatici

Au fost obținuți noi compuși epoxilici aromatici, care pot servi la obținerea rășinilor epoxilice. Aceștia sînt: 2-epoxi-etiltiofen (1), 4-epoxi-etil-difenil-sulfură (2), 4,4'-diepoxi-etil-difenil-sulfură (3), 4,4'-diepoxi-etil-difenil-sulfonă (4), 2,6-diepoxi-etil-tiantren (5), 2,6-diepoxi-etil-difenilen-dioxid (6) și 3,6-diepoxi-etil-dibenzofuran (7):



Compușii menționați au fost sintetizați prin reacția hidrocarburilor respective cu clorura de cloracetil, reducerea clorcetonelor după metoda Meerwein-Ponndorf-Verley la clorhidrina și transformarea clorhidrinei în epoxid cu alcalii apos sau alcoolic.

09—2—039

Un nou agent de oxidare

Cetonele alifatice pot fi transformate cu randamente bune în esteri, la temperatura camerei, cu ajutorul unei soluții de perhidrol 90% în eterat de trifluorură de bor. Ca produs

secundar se formează alcooli, în cantităţi mici, prin hidroliza esterilor formaţi.

Prin oxidarea *m*-xilenului cu acest reactiv sau cu un amestec de H_2O_2 şi acid trifluoracetic în clorură de metilen, se formează 2,6-dimetil-3-hidroxi-benzochinonă, pe lîngă cantităţi mici de 2,4- şi 2,6-dimetil-fenol.

09—2—040

Un nou catalizator de cracare

S-a pus la punct un nou procedeu de cracare a uleiurilor minerale brute şi a reziduurilor de distilare, folosindu-se cocs drept catalizator. Se lucrează la o temperatură de ~495°C şi se obţin randamente superioare şi o conversie mai ridicată, rezultînd o benzină cu un indice octanic mare. Cocsul obţinut ca produs secundar poate fi folosit la fabricarea electrozilor.

09—2—041

Obţinerea hidrocarburilor aromatice din petrol

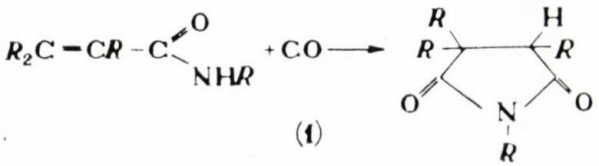
S-a pus la punct un nou procedeu de obţinere a hidrocarburilor aromatice din fracţiuni petroliere rezultate de la reformare. Se întrebuinţează, ca dizolvant selectiv, monometilformamida în loc de dietilenglicol, utilizat în procedeul « Udex ». Noul procedeu, denumit de autori « Mofex », este mai rentabil atît din punctul de vedere al preţului de cost cît şi al calităţii, însă are dezavantajul că aparatura trebuie să fie confecţionată din oţel inoxidabil, din cauza unor cantităţi mici de acid formic care se scindează din metilformamidă în timpul procesului tehnologic.

Într-o instalaţie-pilot, avînd o capacitate de 10 m^3/zi, se obţine un amestec de xileni de foarte bună calitate.

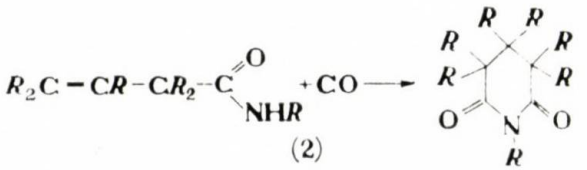
09—2—042

Obţinerea imidelor din oxid de carbon şi amide nesaturate

Amidele acizilor carboxilici, alifatice şi aliciclice nesaturate în poziţiile α, β şi β, γ formează, în prezenţă de cobalt-Raney, săruri de cobalt şi carbonili de cobalt, cu oxid de carbon, la 160—280°C şi 100—300 at, succinimide (1) şi glutarimide (2), cu randamente de 65—95%. Reacţia are loc conform schemei:

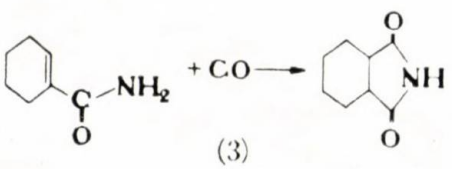


(1)



(2)

Din acrilamidă se obţine succinimidă cu un randament de 81%. Amidele aliciclice nesaturate dau imide biciclice. Astfel, din amida acidului ciclohexencarboxilic se obţine imida acidului hexahidroftalic (3):



(3)

09—2—043

Obţinerea acizilor perfluorcarboxilici

Acizii carboxilici superiori perfluoruraţi, respectiv sărurile lor alcaline şi de amoniu, sînt compuşi superficial activi foarte eficace. Ei pot fi obţinuţi după diferite metode, dintre care cele mai importante sînt următoarele:

— Oxidarea alcoolilor graşi fluoruraţi cu permanganat de potasiu în acid acetic glacial, la 70—100°C. Alcoolii respectivi se obţin prin telomerizarea tetrafluoretilenei cu metanol:

$$CH_3OH + nCF_2{=}CF_2 \rightarrow H-(CF_2-CF_2)_n\,CH_2OH$$

Oxidarea are loc conform reacţiei:

$$H(CF_2-CF_2)_n-CH_2O \xrightarrow[CH_3COOH]{KMnO_4} H-(CF_2-CF_2)_n-COOH\,.$$

— Prin reacţia hidrocarburilor fluorurate cu bioxid de azot, în faza gazoasă, la 500—650°C, în prezenţă de clor sau brom se formează fluorurile acizilor fluoro-carboxilici, care se transformă prin hidroliză în acizii respectivi:

$$F-(CF_2)_n\,CHF_2 \xrightarrow[Cl_2 \text{ sau } Br_2]{NO_2} F-(CF_2)_n-COF$$

$$F-(CF_2)_n-COF + H_2O \rightarrow F-(CF_2)_n-COOH + HF\,.$$

— Prin fluorurarea electrolitică a acizilor carboxilici sau a anhidridelor acestor acizi în mediu de acid fluorhidric anhidru se formează acizii organici perfluoruraţi sau fluorura acizilor perfluoruraţi. De exemplu, acidul caprilic reacţionează după cum urmează:

$$H_3C-(CH_2)_6-COOH + 16HF \rightarrow$$

$$\rightarrow F_3C-(CF_2)_6-COF + 8H_2 + H_2O$$

$$CF_3-(CF_2)_6-COF + H_2O \rightarrow CF_3-(CF_2)_6-COOH + HF\,.$$

Acizii organici perfluoruraţi sînt acizi tari, care micşorează puternic tensiunea superficială a apei; folosiţi sub formă de săruri, sînt rezistenţi la acizi şi la alcalii şi pot fi folosiţi ca detergenţi foarte eficace.

Complecşii de crom ai acizilor perfluorcarboxilici se întrebuinţează la hidrofobizarea şi oleofobizarea materialelor textile.

09—2—044

Sinteza parafinelor liniare

Parafine liniare cu p.t. pînă la 131°C, cu greutăţi moleculare ~ 7 000, se obţin prin sinteză catalitică din apă şi oxid de carbon la presiuni de peste 50 at şi la temperaturi de 150—260°C, în prezenţa unei suspensii de ruteniu, conform reacţiei brute:

$$3CO + H_2O \rightarrow -CH_2- + 2CO_2\,(\Delta H = -58{,}4 \text{ kcal/mol})$$

Viteza de reacţie este aproximativ proporţională cu presiunea parţială a oxidului de carbon. Greutatea moleculară medie creşte paralel cu creşterea presiunii şi descreşte la creşterea temperaturii. Se obţine o conversie pînă la 95%, calculată la oxid de carbon. Se formează numai cantităţi mici de metan ca produs secundar.

09—2—045

Obţinerea uleiurilor sicative

Uleiurile sicative se pot obţine din esterii acizilor graşi sicativi, prin reesterificare cu zaharoză. Se întrebuinţează de exemplu linoleatul de metil, în soluţie de dimetilformamidă în prezenţa carbonatului de potasiu, care serveşte drept catalizator. Reacţia are loc la 95—100°C, la un vid de 110 mm col. Hg, în absenţa totală a apei, cu un exces de 100% ester metilic, timp de 6 ore sub reflux. Condiţiile refluxului sînt astfel alese încît metanolul, pus în libertate în timpul reacţiei, se elimină continuu. Excesul de linoleat de metil se îndepărtează din amestecul de reacţie prin extracţie în contracurent cu alcool metilic.

Uleiurile sicative astfel obţinute au unele avantaje faţă de esterii obişnuiţi ai glicerinei.

09—2—046

Obținerea formaldehidei anhidre

Obținerea formaldehidei anhidre este o problemă importantă și actuală, deoarece polimerii stabili ai formaldehidei, cunoscuți sub denumirea de Delrin etc., se fabrică din formaldehida foarte pură și practic liberă de apă.

Prin scindarea termică a paraformaldehidei la 120—130°C se formează formaldehidă gazoasă, care conține însă 1—3% apă și nu este adecvată.

Formaldehidă anhidră poate fi obținută din α- și β-polioximetilenă, cu un conținut de 99,3—99,9% CH_2O. Modificația α se formează la utilizarea catalizatorilor bazici, iar modificația β la polimerizarea cu catalizatori acizi. Prin încălzirea acestor polimeri la 120—150°C se obține o formaldehidă cu un grad de uscare avansat, care însă se purifică de urme de apă prin răcire.

Prin scindarea vaporilor de trioxan cu ajutorul catalizatorilor acizi se obține formaldehidă anhidră cu randamente de 89—100%. Formaldehida astfel obținută este foarte pură.

Formaldehidă anhidră deosebit de pură poate fi obținută din hemiformali. Hemiformalul respectiv se prepară din formaldehidă 60% și un alcool adecvat, care trebuie să aibă un punct de fierbere de peste 100°C și care să nu fie miscibil cu apa, ca de exemplu ciclohexanona. Soluția de formaldehidă liberă de metanol se supune distilării azeotropice în vid. Distilatul se separă într-un strat superior alcoolic și un strat apos cu formaldehidă și cantități mici de ciclohexanol, care se recirculă. În vasul de reacție rămîne hemiformalul cu cantități mici de impurități. Hemiformalul se încălzește la presiunea atmosferică la o temperatură de peste 100°C, cînd se descompune în alcool și în formaldehidă gazoasă, din care alcoolul se elimină prin răcire. Formaldehida anhidră, rezultată cu un randament de 85—90%, este foarte pură și este adecvată la fabricarea polioximetilenelor stabile la temperaturi ridicate.

Formaldehida anhidră poate fi obținută, de asemenea, și prin condensarea fracționată a formaldehidei. În acest scop, o soluție de formaldehidă cu un conținut de 50—60% CH_2O se preîncălzește la 65—70°C și se introduce într-un evaporator, care lucrează la o temperatură de 135—165°C. Gazele ieșite din evaporator se supun unor răciri și încălziri succesive și apoi gazele rezultate la sfîrșitul acestei operații, care conțin 97—99% CH_2O și au o temperatură de 70—90°C, se introduc în hexan, răcit la —20°C. Această metodă este foarte avantajoasă, rezultînd o formaldehidă cu un conținut de 0,02—0,05% apă și 0,0005—0,0015 acid formic.

Prin absorbția impurităților din formaldehida gazoasă, cu ajutorul dizolvanților organici, într-un turn de spălare, se poate obține o formaldehidă anhidră cu un conținut de 0,02% apă. Drept lichid de spălare se întrebuințează eteri dialchilici ai polietilenglicolilor, de tip $R'(OCH_2.CH_2)_nOR''$, în care R' și R'' înseamnă grupe metilice sau etilice, iar $n = 1—6$. Compușii cei mai adecvați sînt eterul dimetilic al tetraetilenglicolului și eterul dimetilic al dietilenglicolului. Spălarea are loc la 100—140°C, pentru evitarea polimerizării formaldehidei în prezența apei.

09—2—047

Agrochimie

Nou ierbicid selectiv

Carbamatul de propil-etil-*n*-butil-tiol este un ierbicid selectiv, care poate fi folosit cu succes contra buruienilor cu frunze late în culturile de sfeclă de zahăr. Noul produs a fost denumit Tillam și este, de asemenea, utilizabil la plivitul chimic al culturilor de roșii.

09—6—021

Noi ierbicizi

Au fost preparați doi ierbicizi noi, și anume 3-(3,4-diclorfenil)-1-metoxi-1-metilureea, denumit Lorox, care acționează selectiv contra buruienilor în culturile de porumb și de soia, și un ierbicid pentru uz general neagricol, pentru întreținerea liniilor ferate, terenurilor industriale și a drumurilor, care nu are nici un efect selectiv. Acesta din urmă este un tip nou de ierbicid, și anume un derivat al uracilului, 3-izopropil-5-brom-6-metiluracil, care acționează prin absorbție pe rădăcini.

09—6—022

Insecticid nou

Telodrinul este un nou insecticid, foarte eficace împotriva tuturor dăunătorilor agricoli. El este, din punct de vedere chimic, 1,|3, 4, 5, 6, 7, 8, 8′-octaclor- 1,3,3*a*, 4,7,7*a*-hexahidro-4,7-metano-izo-benzofuran și se obține din hexaclorciclopentadienă și 2,5 dihidrofuran la temperatură ridicată, prin reacție dienică și prin clorurarea ulterioară a aductului, în soluție de tetraclorură de carbon. Produsul obținut se purifică prin cristalizare și se prezintă sub formă de praf cristalin alb, insolubil în apă și solubil în hidrocarburi aromatice și în cetone, avînd o puritate de 94—95%.

Telodrinul a fost experimentat în ultimii patru ani în 65 țări cu rezultate foarte bune.

09—6—023

Un nou insectofungicid

Monosulfura de *N,N'*- dimetiltiuram este un nematocid și fungicid foarte eficace. Ea se obține prin tratarea sării de sodiu a acidului *N*-metil-ditiocarbamic cu fosgen și se întrebuințează sub formă de soluție în dizolvanți organici.

09—6—024

Obținerea unui îngrășămînt fosfatic la prelucrarea gazelor reziduale cu un conținut redus în SO_2

S-au executat încercări de laborator și în stație-pilot pentru prepararea produsului «amonfos», un îngrășămînt pe bază de fosfat de amoniu.Gazele reziduale provenite de la industria metalurgică, cu un conținut redus în bioxid de sulf, sînt absorbite într-o soluție de sulfit-bisulfit de amoniu. Produsul rezultat se descompune la 80—90°C cu acid fosforic. Se obține bioxid de sulf gazos 100%, iar bioxidul de sulf care rămîne în masa de reacție se elimină prin barbotare cu aer.

Cele două fracțiuni de SO_2 se unesc și se întrebuințează la fabricarea acidului sulfuric. Masa de reacție se separă într-o fază lichidă și una solidă. Cea lichidă se concentrează și se adaugă la faza solidă. Amestecul rezultat se granulează și se usucă. Se obține un produs avînd un conținut de 47,2% P_2O_5; 13,5% NH_3; 8,12% SO_3; 3,86% MgO; 1,91% F; 0,81% R_2O_3 și ~ 3% apă.

09—6—025

Insecticide noi

Prin solvoliza *O*-arilfosforo-diclor-ditioaților, urmată de aminoliza *O*-aril-*O*-metil-fosforo-clorido-tioaților care s-au format, se obțin *O*-aril-*O*-(2,4,5-triclorfenil)-fosforo-tioați. Aceștia sînt foarte eficace împotriva unei game largi de insecte dăunătoare și a mușteloor. Acești esteri conțin ca radical amidic grupe $—NH_2$, $—NHC(CH_3)_2$ etc. și sînt în curs de experimentare.

Compuși similari, ca de exemplu Zytronul (*O*-2,4-di-clorfenil-*O*-metil-izo-propil-fosforamido-tioat) și Rualena (4-terțiar-butil-2-clorfenil-metil-metil-fosforamidat) au fost introduși recent pentru combaterea dăunătorilor.

09—6—026

Un nou defoliant

A fost izolat din pereții capsulelor de semințe de bumbac necoapte un nou regulator de creștere, denumit abscisin, care cauzează defolierea bumbacului.

Din circa 5 kg capsule uscate s-a obținut o cantitate de 1 mg abscisin cristalizat. Compoziția chimică a abscisinei nu a fost încă elucidată.

09—6—027

Analitică

Determinarea cantitativă a grupelor carboxilice în poliamide

Proba de analizat, avînd o greutate de ~3 g, se dizolvă pe o baie de apă, în 12 ml fenol apos de 85—90%; se precipită poliamida cu 40 ml metanol sau etanol, se adaugă apă pînă la un volum de 200—250 ml, se filtrează și se spală cu

apă caldă. Precipitatul spălat se introduce într-un balon cotat de 200 ml, se adaugă 50 ml formaldehidă 35%, în prealabil neutralizată cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,1 *n* față de fenolftaleină.

După amestecare și un repaus de 45—90 min (după natura materialului) se introduc în balon 20 ml NaOH 0,025 *n* și se completează pînă la semn cu apă după 15 min. Se agită, se filtrează și 50 ml din filtrat se retitrează cu acid clorhidric 0,05 *n*, pînă la decolorare, față de fenolftaleină. În paralel se execută o probă oarbă cu 50 ml formaldehidă.

09—3—032

Determinarea rapidă a sulfatului de calciu în ghips

O cantitate de 0,2—0,3 g ghips fin măcinat (granulația < 0,06 mm) se amestecă în 300 ml apă bidistilată cu 50 g schimbător de ioni neutru umed (Wofatit KPS 200). Suspensia care se formează se agită timp de 30 min la 90°C, apoi se filtrează, se spală cu o cantitate mică de apă și se titrează acidul pus în libertate cu hidroxid de sodiu 0,1 *n* față de roșu de metil.

În cazul cînd produsul conține clor, acesta trebuie să fie determinat separat și scăzut din consumul de NaOH 0,1 *n*, folosit la titrare.

Amestecuri de $CaSO_4$—$CaCO_3$ pot fi analizate în mod similar.

09—3—033

Identificarea galiului în prezența aluminiului, titanului, indiului și a altor metale

Urmele de galiu se precipită întîi la *p*H = 3,5 sub formă de $Ga(OH)_3$, cu ajutorul $TiO_2.xH_2O$, care servește drept colector. La concentrații mari de aluminiu, coagularea $TiO_2.xH_2O$ trebuie să fie promovată cu un adaos de sulfat de sodiu sau de amoniu. La probă se adaugă tetraclorură de titan și un mic exces de amoniac soluție cu o cantitate mică de sulfat de amoniu cristalizat. Precipitatul se tratează cu o soluție de hidroxid de sodiu 10%. În soluția obținută, ionii de galiu se identifică sub formă de lac de alizarină roșie.

Formarea lacului de aluminiu, de indiu sau de zinc este împiedicată prin adăugarea oxalatului de amoniu la *p*H = = 8,0—10,0.

09—3—034

Determinarea volumetrică directă a penicilinei

În prezența acetonei în soluție acidă, periodatul de potasiu (1 mol) oxidează două molecule de penicilină. Materialul de analizat, cu un conținut de aproximativ 10 mg penicilină, se dizolvă într-un balon de titrare în acid clorhidric 0,1 *n*. Soluția se ajustează la circa un *p*H ~ 2,0, se adaugă 20 volum % acetonă p.a. și 3—5 picături de soluție de albastru de variamină; se încălzește la 50°C și se titrează cu o soluție de periodat de potasiu 0,1 *n*, pînă la colorarea permanentă violetă.

09—3—035

Determinarea titrimetrică a perboratului și a fosfatului în agenți de spălare

Agentul de spălare se calcinează într-un creuzet de platină la 700—800°C. Reziduul de calcinare se dizolvă în acid azotic și se fierbe apoi sub reflux cu ~25 ml acid azotic 3 *n*, timp de cel puțin 30 min, și se răcește; se ajustează *p*H-ul întîi cu NaOH 3 *n* la 3,5—4,0 și apoi cu NaOH *n* la 4,5. Se adaugă 100 ml soluție de azotat de argint 10% și se titrează cu NaOH *n*, sub agitare, pînă la *p*H = 6,0 pentru determinarea fosfatului. Precipitatul de fosfat de argint se filtrează, se adaugă la soluție clorură de sodiu pentru precipitarea ionilor de argint, se filtrează și se ajustează *p*H-ul cu NaOH la 5,5. Se adaugă un volum egal de glicerină și boratul se titrează cu NaOH 0,1 *n* pînă la *p*H = 8,5.

09—3—036

Determinarea grupelor hidroxilice în compușii macromoleculari

Determinarea grupelor hidroxilice în compușii macromoleculari poate fi efectuată cu ajutorul fosgenului, care reacționează cantitativ cu grupele hidroxilice prin formare de acid clorhidric și cloroformiat. Excesul de fosgen se elimină cu ajutorul unui curent de azot; cloroformiatul se hidrolizează cu apă și ionii de clor se determină pe cale argentometrică.

La determinarea polietilenoxizilor pînă la o greutate moleculară de 6 000, metoda menționată are o exactitate de ±2%. Fosgenul reacționează cantitativ și cu alcooli secundari și terțiari, nu însă cu grupele fenolice. Prezența aminelor terțiare și a acizilor organici nu deranjează reacția.

09—3—037

Determinarea rapidă a sărurilor de amoniu în îngrășăminte sintetice

Prin titrarea directă a sărurilor de amoniu în soluții alcoolice apoase cu hidroxid de sodiu alcoolic se poate determina rapid, cu rezultate reproductibile, amoniacul. Această metodă este foarte avantajoasă, în special pentru analiza îngrășămintelor sintetice, ca azotatul de amoniu, nitrocalcarul, sulfatul de amoniu etc.

La titrare se întrebuințează drept indicator timolftaleină, sau se efectuează o titrare potențiometrică sau conductometrică. Avantajul metodei constă în faptul că se cîștigă timp prin evitarea distilării amoniacului, de altfel neapărat necesar în prezența carbonatului de calciu. Și la metoda de titrare cu formol, calciul trebuie să fie întîi dizolvat cu un acid și apoi precis neutralizat.

Analiza azotatului de amoniu, clorurii de amoniu, a nitrocalcarului și a salpetrului de var și amoniu este foarte simplă, deoarece sărurile de amoniu sînt ușor solubile în alcool etilic, iar virarea indicatorului este foarte bine vizibilă. Titrarea este exactă pînă la ±0,1%.

La analiza îngrășămintelor complexe, obținute prin amestecarea cu soluție de azotat de amoniu sau cu soluție concentrată de amoniac, se poate proceda direct la titrarea azotatului de amoniu, deoarece amoniacul liber nu are nici o influență la reacția azotatului cu hidroxidul de sodiu. Amoniacul liber poate fi determinat într-o probă separată prin titrare cu acid clorhidric, în prezență de fenolftaleină.

Avînd în vedere că sulfatul de amoniu este greu solubil în alcool etilic, la determinarea acestuia se folosește metoda titrării inversate, adică cantitatea exact măsurată de soluție de sulfat de amoniu se introduce, prin picurare și agitare continuă, în soluția măsurată de hidroxid de sodiu alcoolic, iar excesul de alcalii se retitrează cu o soluție de acid clorhidric. Această determinare are o exactitate de ±0,2%.

La determinarea carbonatului de amoniu se practică, de asemenea, titrarea inversată, din cauza solubilității reduse a acestuia în alcool etilic. Avînd în vedere că virarea timolftaleinei este în acest caz mai puțin exactă, se recomandă folosirea galbenului de alizarină R, care dă la titrare rezultate mai exacte. Este de menționat că la această titrare nu se determină concomitent conținutul în carbaminat de amoniu întotdeauna prezent în carbonatul de amoniu, ca impuritate; în acest mod și acesta poate fi ușor determinat, prin diferență, la determinarea bioxidului de carbon total.

La titrările menționate se lucrează cu o soluție de hidroxid de sodiu 0,5 *n* în alcool etilic 96%.

09—3—038

Macromolecule

Sinteza pentaeritritei cu ajutorul schimbătorilor de ioni

În mod normal, pentaeritrita se obține din aldehidă acetică și formaldehidă în prezența hidroxidului de calciu, care neutralizează acidul formic ce se formează, conform reacției:

$$4CH_2O + CH_3CHO + H_2O \rightarrow C(CH_2OH)_4 + HCOOH.$$

Obținerea pentaeritritei tehnice pure din amestecul de reacție este dificilă, din cauza prezenței formiatului de calciu.

De aceea s-au efectuat încercări la sinteza pentaeritritei, pentru folosirea schimbătorilor de anioni foarte bazici, cu un conținut de grupe aminice cuaternare, și a schimbătorilor de anioni care conțin concomitent grupe aminice foarte bazice și slab bazice.

S-au obținut randamente foarte bune prin folosirea schimbătorilor de anioni foarte bazici cu un schelet de polistiren reticulat cu divinilbenzen. Acidul formic, care rezultă în cursul reacției, formează o sare cu schimbătorul de anioni și rămîne fixat ca atare. Rășinile pot fi regenerate cu ajutorul alcaliilor.

Sinteza pentaeritritei are loc la 5—8°C, obținîndu-se produse foarte pure, complet libere de cenușă.

09—4—034

Materiale plastice din clorură de fosfornitril

Prin policondensarea clorurilor de fosfornitril cu compuși aromatici polihidroxilici și tratarea termică a compușilor rezultați, la 180—230°C, se formează materiale plastice. Acestea conțin legături transversale între catenele principale, care rezultă prin scindarea nucleelor formate din atomi de azot și fosfor. Produsul rezultat rezistă la hidroliză, este termostabil și poate fi întrebuințat la o temperatură de 260°C fără descompunere; suportă temperaturi pînă la 540°C, la o solicitare scurtă.

09—4—035

Catalizatori pentru poliesteri reticulați

Fenilacetaldehida și benzilcetonele, precum și derivații substituiți în nucleul benzenic și monosubstituiți la nivelul atomului de carbon în poziția α, avînd formula generală:

$$R_1-C_6H_4-\underset{\displaystyle R_2}{\underset{|}{CH}}-CHO \quad \text{și} \quad R_1-C_6H_4-\underset{\displaystyle R_2}{\underset{|}{CH}}-CO-R_3,$$

sînt catalizatori eficace pentru copolimerizarea poliesterilor nesaturați cu monomeri vinilici. Acești catalizatori sînt caracterizați prin prezența unei grupe enolizabile și a unei grupe fenolice la nivelul atomului de carbon în poziția α. Spre deosebire de catalizatorii peroxidici uzuali, catalizatorii noi inițiază o reacție uniformă și ușor controlabilă, iar copolimerizatul obținut are proprietăți mecanice superioare.

Catalizatorii cei mai adecvați de acest tip sînt fenil-acetaldehida, aldehida hidrotropică, difenil-acetaldehida, *p*-metil-fenil-acetaldehida, dezoxibenzoina, fenilacetona și difenil-acetona.

Acești catalizatori pot fi folosiți, de asemenea, și în combinație cu peroxizi.

09—4—036

O nouă metodă de obținere a rășinilor acetalice

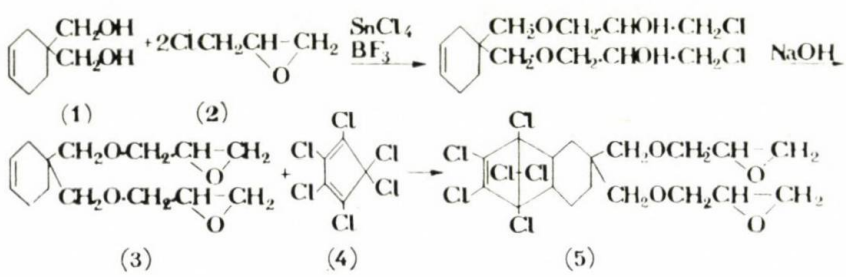
Rășinile acetalice, ca de exemplu poliformaldehida (Debrin), au fost obținute prin polimerizare în dizolvanți. După o metodă nouă, rășinile acetalice se obțin prin copolimerizarea trimerului formaldehidei, a trioxanului, cu 0,1—15 mol% de eteri ciclici, ca de exemplu oxid de etilenă sau 1,3-dioxolan în mediu de ciclohexan. Drept catalizator se întrebuințează fluorura de bor sub formă de eterat în cantități de 0,003—0,1%. Compușii complecși ai fluorurii de bor cu fenol sau cu acid acetic sînt, de asemenea, utilizabili. Reacția are loc în absența umidității la 50—90°C timp de 5—60 min.

09—4—037

Noi rășini epoxilice ignifuge

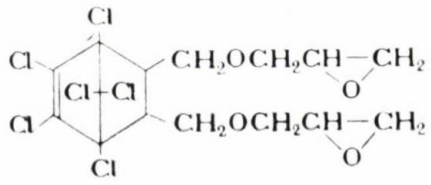
Au fost sintetizați compuși epoxilici halogenați și fosforați care conțin în molecula lor două sau mai multe grupe epoxilice. Acești compuși pot fi reticulați fie cu ajutorul anhidridelor acizilor organici, fie cu amine alifatice sau aromatice, formîndu-se rășini ignifuge. Halogenul și fosforul din moleculă sînt suficient de stabili și rășinile obținute au proprietăți mecanice și electrice interesante. Pentru a avea un grad de inflamabilitate suficient, rășina trebuie să aibă un conținut de minimum ~13% clor, ~11% brom sau ~3% fosfor. În cazul prezenței concomitente a halogenului și a fosforului, efectul lor de ignifugare se cumulează.

Pentru obținerea compușilor halogenați a fost folosită drept materie primă hexaclor-ciclopentadiena, (4), care a fost adiționată cu ajutorul sintezei dienice la eterul diglicidic al ciclohexen-3-dimetanolului-1,1 (3). Acest din urmă compus se obține prin eterificarea ciclohexen-3-dimetanolului-1,1 (1) cu două molecule de epiclorhidrină (2). Compusul final epoxilic (5), denumit Ciba 8828, se prezintă sub formă de lichid cu un conținut de aproximativ 33,5% clor. Sinteza are loc conform schemei:

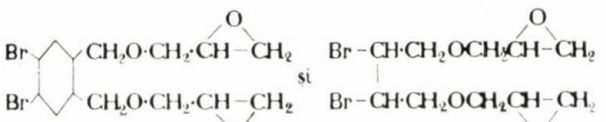


(1) (2) (3) (4) (5)

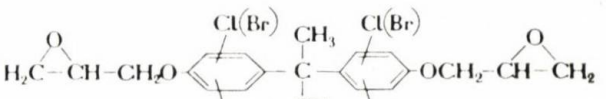
În mod similar a fost obținut din hexaclor-ciclopentadienă și butendiol un produs cu ~ 40% clor:



Dintre produsele bromurate se pot menționa următoarele:

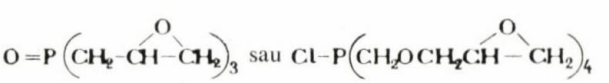


Au fost sintetizați, de asemenea, compușii tetrahalogenați ai dioxi-difenilpropanului:



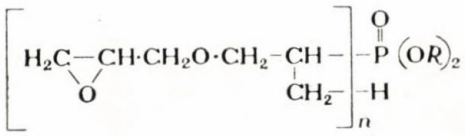
care au însă dezavantajul că au o consistență solidă, neputînd astfel fi reticulați la rece cu amine; de asemenea, au un preț destul de ridicat. Ei pot fi folosiți cu succes în industria electrotehnică, la fel ca și ceilalți compuși descriși.

Compușii epoxilici cu conținut de fosfor, cunoscuți pînă în prezent, nu sînt suficient de stabili și nu au proprietăți termice și mecanice satisfăcătoare. Cei care au proprietăți mai bune, ca de exemplu compușii cu un atom de fosfor legat direct la carbonul situat pe lîngă grupa glicidică:



se obțin relativ dificil și au un preț de cost ridicat.

Autorii au obținut compuși de tip nou, avînd următoarea formulă generală:



unde R înseamnă o grupă alchilică sau arilică și $n = 1 \sim 10$. Acești compuși conțin 3—13% fosfor și pot fi reticulați cu anhidride sau amine, dînd rășini neinflamabile. Acești compuși sînt în curs de experimentare și au, după aparență, proprietăți utile.

09—4—038

O nouă metodă de polimerizare a etilenei la presiune joasă

Soluțiile apoase ale unor săruri de argint, ca de exemplu $AgNO_3$, $AgBF_4$, $AgClO_4$, dizolvă la presiuni joase etilena și olefinele superioare, prin formarea unor compuși complecși. Prin adăugarea peroxizilor organici sau anorganici la aceste soluții, la temperaturi de 10—40°C și la presiuni de 5—50 at, se formează produse macromoleculare.

Se recomandă adăugarea concomitentă a etilenei și a peroxidului în soluție pe măsura formării polimerului.

Sarea de argint permite obținerea unei concentrații utile a etilenei în soluție, activează legătura dublă și formează un sistem redox cu peroxidul. În prezența unui exces de sare de argint, viteza de polimerizare scade. Polimerizarea etilenei poate fi inițiată, de asemenea, prin radiații de energie înaltă. Polietilena obținută după metoda descrisă are o densitate similară celei obținute după procedeul Ziegler.

09—4—039

Diverse

Eliminarea ionilor metalici toxici sau radioactivi din organism

Ionii metalici toxici sau radioactivi pot fi eliminați din organism cu ajutorul combinațiilor care formează compuși chelați cu metalele. Aceste combinații nu trebuie să fie toxice; ele trebuie să fie selective față de ionii toxici, fără să aibă o afinitate prea mare față de ionii de calciu sau magneziu; de asemenea, ele trebuie să fie degradate repede în organism.

Cationii radioactivi ai metalelor din grupa pămînturilor rare și ai plutoniului pot fi eliminați ușor cu ajutorul acizilor amino-poliacetici. Cei mai eficace sînt acidul dietilentriaminopentaacetic și trietilentetraamino-hexaacetic. Ionii de plumb și de mercur se elimină cel mai ușor cu compuși care conțin grupe tiolice, ca de exemplu acidul mercapto-etilimino-diaceitc și acidul cistamin-diacetic. Eliminarea stronțiului radioactiv din organism este foarte dificilă, deoarece nici un acid complexant nu are o afinitate mai mare față de stronțiu decît față de calciu.

Uneori esterii și lactonele liposolubile ale acizilor amino-poliacetici sînt mai eficace decît acizii liberi sau sărurile lor.

09—7—015

Detectarea fisurilor în piesele de grafit și de beriliu

Fisurile în piesele de grafit și de beriliu pot fi greu detectate cu ajutorul defectoscopiei cu raze X. Ele pot fi însă detectabile dacă piesa este udată cu hidrocarburi alifatice și aromatice halogenate (ca, de exemplu, tetraclorură de carbon, percloretilenă, brombenzen), care pătrund în fisuri determinînd în locul respectiv absorbția clară cu razele Röntgen. Urmele de hidrocarburi halogenate pot fi eliminate prin încălzire în vid la 95°C, timp de ~ 30 ore, și astfel piesele examinate pot fi folosite pentru reactoare nucleare.

09—7—016

Purificarea și izolarea enzimei penicilinaze

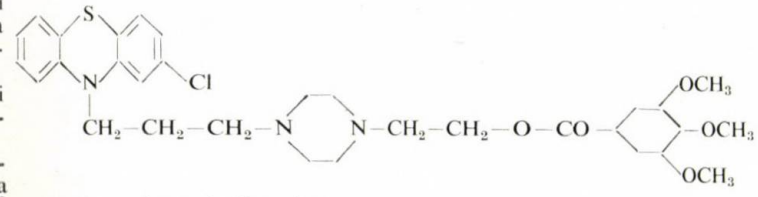
Penicilinaza pură a fost obținută din filtratul culturilor de *Bacterium Smegmatis*. Enzima a fost precipitată din filtrat cu acid benzoic, purificată prin repartiție între *n*-butanol și apă și reprecipitată, sub formă de praf alb, cu ajutorul acidului fosforic 2 *n*. Uniformitatea preparatului a fost dovedită prin electroforeză.

Prin spectroscopie în infraroșu a fost dovedită prezența unei structuri piperazinice în molecula penicilinazei.

09—5—029

Frenelon, un nou calmant foarte eficace

În cadrul cercetărilor efectuate în Institutul de cercetări farmaceutice din R. P. Ungară a fost sintetizat un număr de peste 100 compuși noi fenotiazinici cu efect calmant. Compusul cel mai eficace a fost *N*-[β-(3,4,5-trimetoxi-benzoiloxi)-etil]-*N'*-[γ-(3'-clor-10'-fenotiazinil)-propil]-piperazina:



denumit Frenelon.

Acest compus este mult mai eficace decît compușii fenotiazinici folosiți pînă în prezent, fiind lipsit aproape complet de efecte secundare.

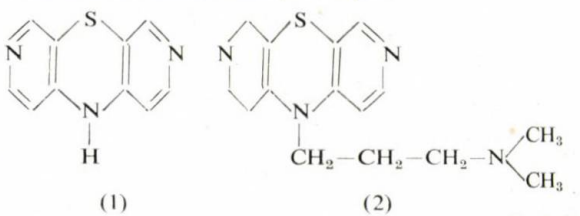
Frenelonul se administrează cu succes în cazuri de boli nervoase grave, schizofrenie, stări de depresiune etc.

Produsul a fost brevetat și pus în vînzare în R.P.U. la începutul anului 1962.

09—5—030

Noi compuși antihistaminici

Compușii 2,7-diaza-fenotiazina (1) și 10-(γ-dimetilamino-propil)-2,7-diazafenotiazina (2) au, spre deosebire de fenotiazină, un efect antihistaminic foarte pronunțat:



(1) (2)

09—5—031

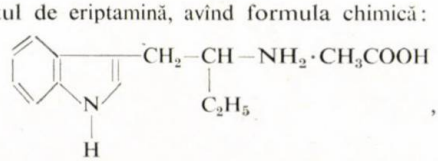
Medicament contra infecției virotice a corneei

Compusul 5-iod-2'-dezoxi-uridina acționează ca un antimetabolit contra virusului *Herpes simplex Keratitis* și a fost încercat cu rezultate bune, bolnavii fiind vindecați în 3—7 zile, după gravitatea cazului. Compusul corespunzător bromurat este mai puțin eficace și este iritant. Compusul fluorurat este inactiv.

09—5—032

Nou medicament psihoenergetic

Acetatul de eriptamină, avînd formula chimică:



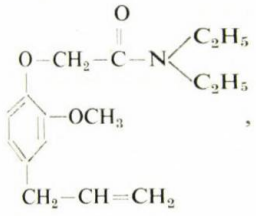
se recomandă la tratamentul stărilor mintale depresive. Acest compus seamănă, din punctul de vedere al structurii chimice, cu aminele naturale fiziologice active din creier, ca, de exemplu,

triptamina, triptofanul și serotonina. Pînă în prezent nu s-au putut observa efecte secundare toxice la administrarea acestui medicament.

09–5–033

Nou compus anestetic

Noul derivat al eugenolului, 2-metoxi-4-alil-fenoxiacet-*N*,*N*-dietilamida, denumit Estil:

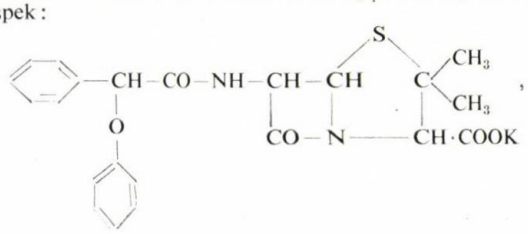


se prezintă sub formă de ulei aproape inodor, cu $p.f._{0,01\ mm\ col.\ Hg} = 140-142°C$. El se administrează intravenos, ca soluție apoasă de 5%, pentru narcoze de durată scurtă. Spre deosebire de alte produse folosite în scop similar, Estil-ul stimulează respirația, ceea ce prezintă un avantaj deosebit.

09–5–034

O nouă penicilină sintetică

Sarea de sodiu a α-fenoxi-benzil-penicilinei, denumită Penspek:

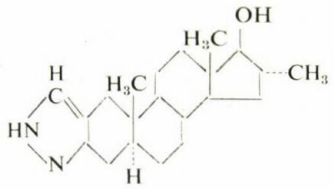


este cea mai eficace dintre penicilinele administrate pe cale bucală. Ea se resoarbe repede și se elimină încet din organism; are un efect similar cu cel al penicilinei V în doze mult mai mici, acționînd mai puternic contra microorganismelor gram-pozitive. Penspek-ul se administrează în doze de cîte 125 mg la 6–8 ore.

09–5–035

Nou compus anabolic

A fost sintetizat un nou compus steroid, 17β-hidroxi-17β-metil-androstano-(3,10)-pirazol:



denumit Stromba, care are un efect anabolic de 30 ori mai mare decît metil-androsterona, fiind aproape ineficace ca agent androgen. Nu are nici un efect estrogen și activează puternic sinteza proteinelor.

09–5–036

Un nou derivat al teramicinei

Compusul 6-dezoxi-6-dimetil-6-metilen-5-oxi-tetraciclina este un compus antibiotic foarte eficace, care se administrează per oral. El este bine tolerat de organism și are o acțiune de lungă durată.

09–5–037

invenții

Procedeu de preparare a esterului dimetilic al acidului β,β,β-triclor-α-oxietil-fosfonic

Brevet R.D.G. 21369/61 Cl. 12*o*, 26/01

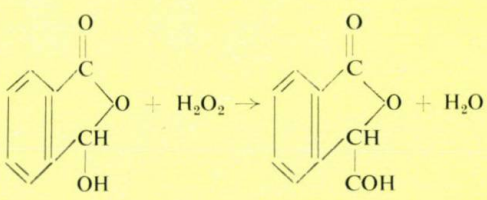
Se descrie un procedeu de preparare a esterului dimetilic al acidului β,β,β-triclor-α-oxietil fosfonic, prin reacția dintre cloral sau clorul-metilat, cu triclorură de fosfor în metanol, și se insistă în special asupra izolării și purificării produsului.

Spre deosebire de procedeele anterioare, care efectuau purificarea produsului finit prin recristalizare din tetraclorură de carbon, în procedeul descris produsul brut obținut se recristalizează din apă, obținîndu-se un produs pur cu un randament foarte bun.

Procedeu de obținere a peroxidului acidului aldehido-*o*-ftalic

Brevet R.D.G. 21552/61 Cl.12*o*,27

Se prezintă un procedeu nou, nedescris pînă în prezent, care constă în reacția dintre acidul aldehido-*o*-ftalic și peroxidul de hidrogen, după reacția:



Pentru aceasta, acidul aldehido-*o*-ftalic se dizolvă în peroxid de hidrogen concentrat și soluției i se adaugă sub răcire acid sulfuric concentrat. După un timp scurt cristalizează peroxidul

informații economice

ȘTIRI DIN R. P. POLONĂ

Producția industrială a R. P. Polone va fi în anul 1965 de 11 ori mai mare decît producția antebelică. Industria chimică, împreună cu industria constructoare de mașini, va da în anul 1965 33% din întreaga producție industrială a R. P. Polone, iar în anul 1975, 50%. În comparație cu anul 1960, producția globală a industriei poloneze va crește cu 52% în anul 1965, iar producția industriei chimice se va dubla în această perioadă. Ponderea pe care o are producția industriei chimice în cadrul întregii producții industriale va crește de la 6,4% în anul 1960 la 8,6% în anul 1965.

În anul 1965, producția de acid sulfuric va atinge 1 325 000 t față de 685 000 t în anul 1960, cea de sodă calcinată 740 000 t față de 529 000 t în anul 1960, iar cea de îngrășăminte chimice, exprimate în substanță activă, va atinge 864 000 t în anul 1965 față de 477 000 t în anul 1960. Producția de clor va crește de la 55 000 t în anul 1960 la 161 000 t în anul 1965, iar cea de fibre chimice va crește de la 77 500 t la 161 000 t în aceeași perioadă; dintre acestea, producția de fibre sintetice va crește de la 4 400 t în anul 1960 la 29 000 t în anul 1965. Producția de cauciuc sintetic va crește de circa 2,2 ori, de la 20 200 t în anul 1960 la 45 000 t în anul 1965. Producția de sulf, care a fost de 16 500 t în anul 1960, va atinge 402 000 t în anul 1965. În domeniul metalelor neferoase, este de semnalat creșterea producției de zinc de la 176 000 t în anul 1960 la 230 000 t în anul 1965 și creșterea producției de aluminiu de la 26 000 t în anul 1960 la 70 000 t în anul 1965. Producția de oțel va crește de la 6 681 000 t la 9 302 000 t, iar producția de cărbune brun va crește de la 9 327 000 t la 27 000 000 t în aceeași perioadă. Planul de perspectivă pentru dezvoltarea economiei naționale a Republicii Populare Polone pentru perioada anilor 1960—1980 prevede sporirea producției industriale de 5,5 ori. Pentru realizarea acestui indice se prevede un ritm de creștere mediu anual al producției industriale de 9%. Planul de perspectivă pe douăzeci de ani prevede o creștere a venitului național de 4,2 ori, o creștere a producției agricole de două ori și o creștere a consumului pe cap de locuitor de 2,9 ori. Productivitatea muncii în industrie va crește în această perioadă de 4,5 ori.

ȘTIRI DIN R. S. CEHOSLOVACĂ

Cifrele de plan pe anul 1962 prevăd o creștere a producției industriale cu 9%, iar a producției agricole cu 5,1%.

Productivitatea muncii va crește în industrie cu 6%, iar în construcții cu 7,9%. Prețul de cost va fi redus cu 2,28% față de anul 1961. Pentru principalele produse industriale se prevăd în acest an următoarele sporuri de producție în comparație cu anul 1961: la energie electrică cu 10,4%, la huilă cu 3,4%, la lignit cu 5,8%, la oțel cu 14,3%, la laminate cu 14,9% și la carburanți cu 15,8%. Producția de acid sulfuric va crește în acest an cu 14%, de la 599 100 t la 693 000 t. Producția de materiale plastice va crește de la 77 600 t la 88 000 t, ceea ce reprezintă un spor de 13,4%. Producția de fibre chimice va crește cu circa 9%, de la 68 900 t la 75 000 t. Pe ansamblu, industria chimică va cunoaște o creștere a producției de 11,8%, o atenție deosebită acordîndu-se prelucrării țițeiului și industriei cauciucului. Creșterea producției se va realiza în principal prin punerea în funcțiune a unor noi capacități de producție și prin înzestrarea întreprinderilor cu utilaje moderne.

Numărul lucrătorilor în economia națională a R. S. Cehoslovace va spori în acest an cu 127 000, adică cu 2,6% față de anul 1961.

Pentru lucrările de investiții în acest an s-au acordat cu 5,9% mai multe fonduri decît în anul trecut. În acest an se vor construi peste 130 obiective de mari proporții, dintre care 48 sînt construcții industriale.

ȘTIRI DIN R. D. GERMANĂ

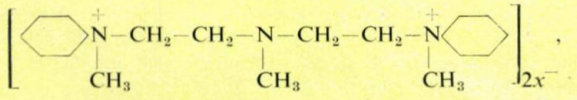
Planul de dezvoltare a economiei naționale al R. D. Germane prevede pentru anul acesta o creștere a producției industriale de 5,8% față de anul 1961. În principalele ramuri ale industriei se vor realiza, în comparație cu anul 1961, următoarele sporuri de producție: industria energetică 8,4%, metalurgia 3,2%, industria chimică 6,9%, industria materialelor de construcții 9,3%, industria electrotehnică 14,6%, industria textilă 4,6%. Productivitatea muncii va spori în acest an cu 6,4% în industria de subordonare centrală și cu 5,1% în industria locală. Pentru realizarea obiectivelor stabilite în planul pe anul 1962 se vor aplica pe scară largă realizările cele mai noi ale științei și tehnicii. În acest scop sarcinile principale în domeniul dezvoltării tehnico-științifice sînt următoarele: dezvoltarea mecanizării și automatizării, extinderea standardizării de complexe întregi, dezvoltarea și perfecționarea aparatelor electronice și a dispozitivelor de comandă pentru mecanizare și automatizare, crearea de noi produse și elaborarea de noi procedee tehnologice și introducerea lor în producție. În acest an vor intra în producție 2 600 de produse noi și 1 388 procedee tehnologice noi. Prin aplicarea acestora se va realiza, în paralel cu o îmbunătățire a calității produselor, și o reducere a prețului de cost.

cu un randament foarte bun. Acesta este un produs destul de stabil și ușor de manipulat. Este un foarte bun catalizator pentru polimerizarea derivaților de vinil.

Procedeu de preparare a sărurilor cuaternare terapeutic active ale bis-piperidino-etil-metilaminei

Brevet R.D.G. 21823/61 Cl. 12*p*, 1/01

Se descrie prepararea unei sări pure bis-cuaternarizate de structura:



în care x este halogen.

Acești produși se utilizează în terapie ca ganglioplegici și antihipertensivi.

Prepararea constă în reacția dintre o halogenură de β-etil piperidină cu metilamina, urmată de cuaternarizarea produsului obținut cu o halogenură de metil.

RECENZII

M. Gheorghe, C. Robu: **Cleiuri, lacuri şi vopsele pentru industria lemnului.** Editura tehnică, Bucureşti, 1962.

Lucrarea cuprinde atît metodele de obţinere a cleiurilor, lacurilor şi vopselelor, cît şi tehnologia de prelucrare a acestora în industria lemnului.

După descrierea metodelor de obţinere şi a caracteristicilor răşinilor sintetice, autorii prezintă o clasificare a cleiurilor atît din punctul de vedere al materiei prime cît şi al celui al tehnologiei de prelucrare. În continuare sînt prezentate noţiuni generale asupra lacurilor şi vopselelor. Un capitol aparte este rezervat problemelor referitoare la finisarea lemnului. De asemenea, se indică metodele de control specifice.

Pentru ajutorarea celor care activează în sectorul prelucrător al cleiurilor, lacurilor şi vopselelor, autorii citează stasurile specifice.

Scrisă la nivel mediu, cartea este folositoare inginerilor şi tehnicienilor din industria lemnului care se ocupă de prelucrarea cleiurilor, lacurilor şi vopselelor.

N. A. Ragozin: **Combustibili pentru motoare cu reacţie.** Editura tehnică, Bucureşti, 1962.

Lucrarea cuprinde o trecere în revistă a principalelor probleme chimice legate de combustibilii pentru motoarele cu reacţie.

Autorul face o prezentare a fabricării combustibililor pentru motoarele cu reacţie şi a compoziţiei lor chimice.

În ceea ce priveşte arderea combustibililor în turboreactoarele cu gaze sînt descrise vaporizarea şi formarea amestecului în turboreactoarele cu gaze, compoziţia elementară a combustibilului pentru motoarele cu reacţie, cantitatea de aer necesară pentru ardere şi injectarea apei în cazul solicitării intense a turboreactoarelor cu gaze.

În continuare se descriu sortimentele de combustibili pentru motoarele cu reacţie din U.R.S.S. şi din alte ţări.

Ocupîndu-se de combustibilii pentru avioanele cu viteze supersonice, se insistă asupra stabilităţii termice a combustibililor pentru motoarele cu reacţie.

Referitor la puterea calorică a combustibililor pentru motoarele cu reacţie sînt descrise: determinarea şi calcularea puterii calorice a combustibililor, importanţa pentru exploatare a puterii calorice volumetrice a combustibililor pentru motoarele cu reacţie şi dilatarea în volum a combustibililor pentru motoarele cu reacţie.

În ceea ce priveşte stabilitatea chimică a combustibililor pentru motoarele cu reacţie, N. A. Ragozin analizează factorii care influenţează rezinificarea combustibililor, antioxidanţii pentru combustibilii motoarelor cu reacţie şi conţinutul admisibil de răşini al combustibililor.

Se analizează problemele de coroziune datorită combustibililor; proprietăţile combustibililor pentru motoarele cu reacţie la temperaturi joase; caracteristicile la altitudine ale combustibililor; apa conţinută de combustibilii pentru motoarele cu reacţie; higroscopicitatea; formarea cristalelor de gheaţă în combustibilii respectivi; apariţia electricităţii statice la folosirea combustibililor pentru motoarele cu reacţie; caracteristicile de inflamabilitate şi controlul calităţii combustibililor pentru motoarele cu reacţie.

V. I. Sokolov: **Centrifuge industriale moderne.** Editura Maşghiz, Moscova, 1961.

Cartea prezintă teoria centrifugării, date asupra construcţiei centrifugelor moderne industriale, asupra metodelor alegerii şi calculării lor.

În prima parte a cărţii se prezintă sistematizarea proceselor centrifugării, caracteristicile materialelor centrifugabile, legile generale care determină procesele centrifugării etc. Pentru fiecare tip dintre aceste procese de bază se expune şi fundamentarea sa teoretică. Pe lîngă mecanismele proceselor centrifugării, se indică şi calculul productivităţii tipurilor principale de centrifuge.

În partea a doua se descriu tipurile principale, caracteristicile şi clasificarea centrifugelor. Sînt prezentate construcţiile industriale moderne de centrifuge: centrifugele cu activitate periodică şi continuă, centrifugele cu descărcare continuă, supercentrifugele etc.

Se analizează metodele de alegere a centrifugelor în funcţie de materialul ce se prelucrează şi, pentru prima dată, se expune metoda alegerii după indexul de productivitate a centrifugei.

Cartea conţine 128 de referinţe bibliografice. Ea se adresează proiectanţilor, inginerilor constructori şi personalului tehnico-ingineresc ce exploatează centrifuge de diverse tipuri. Ea poate fi folosită şi de cadrele de cercetare şi de studenţi.

L. D. Bubis, V. L. Karpov, I. M. Malinski, D. M. Ianovski: **Polimerizarea clorurii de vinil sub acţiunea radiaţiilor gamma.** *Plasticeskie massi, nr. 4/1962, p. 3—6.* Studiul cineticii de polimerizare a clorurii de vinil sub acţiunea radiaţiilor gamma a arătat că pentru acest proces sînt valabile legile generale de polimerizare cu radicali.

Astfel s-au determinat influenţa temperaturii şi a dozei de iradiere asupra vitezei de polimerizare, cît şi variaţia viscozităţii caracteristice în funcţie de doza folosită.

Ruperea lanţului la polimerizarea acestui monomer sub acţiunea radiaţiilor gamma are loc preferenţial după un mecanism bimolecular.

B. V. Petuhov, S. M. Kondraşova: **Proprietăţile copolimerului poli-(etilentereftalat-etilenadipat) şi ale fibrelor din acesta.** *Himiceskie volokna, nr. 1/1962, p. 55—60.* Fibrele pe bază de copolimer poli-(etilentereftalat-etilenadipat) sînt mai rezistente şi mai elastice decît cele pe bază de lavsan (polietilentereftalat).

Studiul comparativ efectuat de către autori asupra acestor două feluri de fibre sintetice a arătat şi o serie de alte calităţi ale fibrei pe bază de copolimer (copoliester), printre care o rezistenţă mai mare la curgere la temperaturi înalte.

În ceea ce priveşte variaţia modulului de elasticitate la încălzire, ambele feluri de fibre se comportă identic.

K. E. Perepelkin: **Fibre din alcool polivinilic:** *Himiceskie volokna, nr. 1/1962, p. 39—47.* Autorul supune unei analize multilaterale metodele de obţinere a fibrelor din alcool polivinilic cu toate fazele intermediare, de la fabricarea monomerului — acetatul de vinil — pînă la finisarea fibrelor din alcool polivinilic.

În ceea ce priveşte produsul finit, se descriu stabilitatea acestuia în raport cu o serie de agenţi fizici şi chimici cît şi domeniul de utilizare a acestor fibre.

E. M. Heifeţ, N. V. Milovidova, I. B. Rapaport, R. N. Judakova, E. B. Zelveanskaia: **Sinteza alcoolilor secundari şi a esterilor din olefine.** *Neftehimia,* **2,** *nr. 1/1962, p. 91—99.* Autorii au studiat sinteza alcoolilor secundari din fracţiunea de distilat obţinută la cracarea termică a parafinei solide şi din olefinele obţinute prin sinteză directă din CO şi H_2.

Se descrie metoda de sinteză, purificarea alcoolilor obţinuţi, precum şi esterificarea alcoolilor cu acizi bibazici, care conduce la obţinerea unor uleiuri sintetice cu indici superiori celor obţinuţi din alcooli primari. Adaosul de fenil- şi -naftilamină la aceşti esteri influenţează în mod favorabil stabilitatea lor termooxidativă.

O. P. Kozmina, M. K. Aleksandrovici: **Influenţa sărurilor unor metale asupra oxidării etilcelulozei.** *Visokomolekulearnie soedinenia, nr. 4/1961, p. 549—553.* Eterii celulozei conţin întotdeauna o cantitate oarecare de săruri de metale, mai ales de fier, provenite de la aparatura în care s-a efectuat sinteza sau de la apa insuficient de purificată.

Studiind influenţa acestor ingredienţi asupra procesului de oxidare a etilcelulozei cu oxigen, autorii au stabilit că ele pot exercita o influenţă inhibitoare sau accelerătoare. Efectul de inhibiţie creşte o dată cu descreşterea potenţialului redox al metalelor în ordinea: Cu > Fe > Pb.

Naftenaţii de cobalt şi de magneziu, avînd potenţiale redox ridicate, accelerează procesul de oxidare distructivă a etilcelulozei.

P. F. Buţkus: **Reacţii de ciclizare pe bază de acrilonitril.** *Uspehi himii,* **31,** *nr. 5/1962, p. 559—580.* Utilizarea acrilonitrilului şi a compuşilor cianetilaţi în reacţiile de ciclizare prezintă un deosebit interes teoretic şi practic, permiţînd sinteza unor sisteme ciclice şi cu conţinut de grupe cianetilice, care nu pot fi obţinute prin alte metode.

Se examinează comportarea acrilonitrilului în reacţiile de sinteză dien şi în alte reacţii de ciclizare şi ciclizarea compuşilor cianetilici cu păstrarea grupei β-cianetilice şi pe seama participării acestei grupe la reacţiile de ciclizare.

I. Ia. Slonim: **Rezonanța magnetică nucleară în polimerii înalți.** *Uspehi himii*, **31**, *nr. 5/1962, p. 609–655.* Lucrarea constituie o trecere în revistă a aplicării metodei rezonanței magnetice nucleare (RMN) în studiul polimerilor înalți.

Metoda RMN se aplică în prezent cu succes la studiul structurii polimerilor, al mișcării moleculare în polimeri și al proceselor chimice care au loc în polimeri (polimerizare, reticulare, acțiunea radiațiilor, distrucție), precum și în studiul sistemelor polimer-substanțe cu greutate moleculară mică.

M. S. Vigderganz, K. A. Golbert, M. I. Afanasiev, G. A. Mașukova: **Analiza benzinei de distilare primară prin metoda cromatografiei gazoase.** *Neftehimia*, **2**, *nr. 1/1962, p. 3–8.* Pe baza schemei generale de separare cromatografică a amestecurilor organice complexe, propuse anterior, autorii au construit un cromatograf universal și au elaborat metoda de analiză pentru benzina de distilare primară. Se prezintă schema de principiu a cromatografului, condițiile optime de efectuare a separării, metodele de identificare a hidrocarburilor individuale, precum și un exemplu de analiză a unei probe de benzină, provenită de la rafinăria din Novokuibișev.

L. I. Anțus, A. D. Petrov: **Sinteza hidrocarburilor aromatice din olefine.** *Neftehimia*, **2**, *nr. 1/1962, p. 28–30.* Autorii au studiat dehidrociclopolimerizarea izobutilenei și a pseudobutilenei pe clorură de zinc la diferite temperaturi.

S-a stabilit că în condițiile similare polimerizării propilenei (viteză volumetrică 0,5 ore^{-1}, 200°C) se obțin, pornind de la izobutilenă și pseudobutilenă, cantități reduse de hidrocarburi aromatice, conținînd numai fracțiunile 200–290°C. Prin ridicarea temperaturii se poate realiza o creștere apreciabilă a conținutului de hidrocarburi aromatice în fracțiunile respective.

N. I. Șuikin, T. I. Narîșkina, Z. A. Rasciupkina: **Dehidrociclizarea catalitică a 2,4-dimetilpentadienei-1,3 și a heptadienei-1,3.** *Neftehimia*, **2**, *nr, 1/1962, p.44–47.* S-a studiat reacția de dehidrociclizare a 2,4-dimetilpentadienei-1,3 și a heptadienei-1,3 în prezența catalizatorului aluminocromo-potasic în condiții de presiune scăzută la temperaturile de 550 și 600°C. S-a constatat că la 600°C are loc închiderea ciclului 2,4-dimetilpentadienei-1,3 cu formarea 1,3-dimetilciclopentadienei cu un randament de 34%; la aceeași temperatură, heptadiena-1,3 se ciclizează cu formare de toluen (randament 42%). Se prezintă unele considerații asupra mecanismelor de ciclizare a acestor hidrocarburi dienice.

V. N. Țvetkov, S. I. Klepin, S. I. Frenkel, O. V. Fomiceva, A. G. Juse: **Proprietățile hidrodinamice ale macromoleculelor de poli-β-vinilnaftalină în benzen.** *Visokomolekulearnîe soedinenia, nr. 4/1962 p. 540–546.* Acest studiu a avut drept scop determinarea caracteristicilor hidrodinamice și a greutăților moleculare ale unei serii de fracțiuni (zece) de poli-β-vinilnaftalină în benzen.

S-a stabilit că relația Mark-Kuhn-Honoriuk pentru coeficientul de difuzie și pentru viscozitatea intrinsecă are următoarea formă pentru acest solvent: $D = 3{,}5 \cdot 10^{-4} M_{S.D.}^{-0{,}5}$, în care $M_{S.D.}$ reprezintă greutatea moleculară determinată după Svedberg. Constanta empirică $A = \tau_0 D (M [\eta])^{1/3} T^{-1}$ a fost calculată pentru toate fracțiunile.

I. V. Kamenski, A. S. Tepelev, N. N. Kogan, B. V. Andreanov: **Rășini ureo-aceton-formaldehidice.** *Plasticeskie massî, nr 4/1962, p. 9–12.* Pentru îmbunătățirea calităților rășinilor carbamidice s-a propus prepararea lor în prezența unor anumite substanțe cu alcooli, glicoli, aminoalcooli etc.

Autorii propun o nouă metodă de sinteză a rășinilor ureo-formaldehidice în prezența acetonei.

Policondensatul astfel realizat se caracterizează printr-o stabilitate mărită în timp, putînd fi obținut într-o concentrație pînă la 75%.

Stabilitatea mare a rășinii astfel obținute se explică, pe de o parte, prin participarea acetonei în reacția de policondensare, cît și prin acțiunea stabilizatoare a cantității de acetonă care nu intră în reacție.

C. G. Liubețki, B. A. Dolgoplosk, B. L. Ierusalimski: **Polimerizarea etilenei în condiții eterogene ale sistemului monomer-polimer.** *Visokomolekulearnîe soedinenia, nr. 4/1962, p. 533–539.* Autorii au studiat polimerizarea etilenei în prezența azoizobutironitrilului în mediu de benzen la 70°C și 100–600 at, stabilind relația dintre concentrația inițiatorului și a solventului și viteza inițială a reacției, cît și influența temperaturii și a presiunii asupra acesteia.

În aceste condiții, procesul de polimerizare se caracterizează prin participarea unor macroradicali «vii», în stare cristalină, pe care are loc creșterea lanțului de polimer. Spre deosebire de procesul de polimerizare prin radicali în soluție, în procesul descris se poate realiza o creștere continuă a greutății moleculare a polimerului, paralel cu creșterea conversiei.

A. M. Poliakova, V. V. Korșak, M. D. Sucikova: **Polimerizarea alcoolului propargilic.** *Visokomolekulearnîe soedinenia, nr. 4/1962, p. 486–491.* Ca și fenilacetilena, alcoolul propargilic polimerizează la presiune ridicată în absența inițiatorilor de polimerizare. În această lucrare, autorii studiază reacția de polimerizare a alcoolului propargilic între 1 000 și 6 000 at. În aceste condiții are loc o polimerizare termică, obținîndu-se polimeri cu legături conjugate, pentru care s-au determinat proprietățile termomecanice.

A. A. Șcetinin, I. N. Topcieva, I. S. Sabarov, R. I. Levina: **Polimerizarea arilciclopropanilor sub acțiunea presiunilor ridicate și a temperaturii.** *Visokomolekulearnîe soedinenia, nr. 4/1962 p. 499–500.* La o presiune de 500–7 500 at și la o temperatură de 200°C, arilciclopropanii prezintă o evidentă analogie cu stirenii în ceea ce privește capacitatea lor de polimerizare. În aceste condiții, autorii au constatat că *p*-hidroxi și *p*-metoxifenilciclopropanul polimerizează normal, în timp ce fenilciclopropanul și derivații săi clorurați care conțin clorul în poziția para, cît și cei în grupa amino în aceeași poziție nu polimerizează.

A. D. Stepuhovici, A. L. Bortniciuk, E. A. Rafikov: **Influența aurului și taliului coloidal asupra cineticii și mecanismului de polimerizare inițială a stirenului în bloc și în soluție.** *Visokomolekulearnîe soedinenia, nr. 4/1962, p. 516–522.* Cercetările efectuate au arătat că aurul coloidal este în concentrații mici un inițiator eficace al polimerizării stirenului în bloc, pe cînd în concentrații mari prezintă proprietăți inhibitoare. Se propune un mecanism al acțiunii de inițiere a aurului în această reacție legat de procesul de reducere a peroxizilor de stiren cu aurul atomic, care duce la formarea de radicali și la oxidarea aurului pînă la Au^+. Este foarte probabil că elementele care au o structură electronică similară cu cea a aurului se vor comporta la fel în această privință. În ceea ce privește taliul, acesta a avut o influență inhibitoare la polimerizarea stirenului.

B. I. Sajin, M. P. Eidelnant: **Studiul conductibilității electrice a polimerilor. V. Policarbonați, polietilentereftalat, poliester mixt și polioximetilena.** *Visokomolekulearnîe soedinenia, nr. 4/1962, p. 583–590.* Studiul conductibilității electrice a policarbonatului, a polietilentereftalatului și a poliesterului mixt obținut din acizii tereftalic și sebacic cu etilenglicolul și a polioximetilenei s-a făcut pentru intervalul de temperatură −180... +200°C și un timp de expunere de la 0,01 la 1 200 s. Pe baza acestui studiu s-a putut arăta că la acești polimeri, în cazul cînd $T < T_c$ (T = temperatura experienței, T_c – temperatura de sintetizare), caracterul relației dintre ρ_v (rezistivitate), τ (timpul de expunere) și T depinde de stabilirea polarizării dipolradicalice.

F. M. Loskutov, I. V. Orlovțev: **Rafinarea electrolitică a plumbului.** *Țvetnîe metallî, nr. 5/1962, p. 31–38.* Rafinarea electrolitică a plumbului constituie un procedeu modern, care capătă o aplicare din ce în ce mai largă. Avantajele acestui procedeu sînt: posibilitatea îndepărtării din plumbul decuprat a tuturor impurităților, în afară de staniu; randamentul foarte ridicat de trecere a plumbului în metal rafinat; consumul scăzut de reactivi; condiții sanitare bune; posibilitatea mecanizării procesului. Lipsurile metodei constau în primul rînd în productivitatea scăzută a procesului și în necesitatea de a efectua o prealabilă rafinare de staniu, atunci cînd acesta există în plumbul brut.

I. V. Andreevam, M. M. Koton, K. A. Kovaleva: **Polimerizarea la temperaturi joase a acroleinei și α-metilacroleinei.** *Visokomolekulearnîe soedinenia, nr. 4/1962, p. 528–532.* Studiul polimerizării la temperaturi joase a acroleinei și α-metilacroleinei a fost efectuat în prezența trifluorurii de bor, în bloc și în soluție,

în prezența și în absența apei. Dacă la o conversie de 10—15°C polimerii acroleinei, obținuți la o polimerizare în bloc, sînt solubili în solvenți organici, la conversii mai mari se obțin polimeri insolubili în solvenți organici, dar solubili în acid sulfuric.

Prezența unei urme de umezeală are drept urmare o creștere a vitezei de polimerizare și o descreștere a greutății moleculare a polimerilor obținuți.

M. G. Saiun, S. P. Tihanina: **Metodă complexometrică pentru determinarea indiului în concentrate.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 5/1962, p. 544—546.* Metoda se bazează pe titrarea indiului cu trilon B la pH = 2,3—2,5, folosindu-se drept indicator α (2,4-dioxifenilazo)-piridina. Separarea impurităților care deranjează determinarea se face prin extracție cu eter dintr-o soluție de iodură de potasiu *n.* Durata unei analize este de 45—50 min.

E. V. Margulis, I. S. Remizov: **Analiză chimică fazică pentru compușii cuprului.** *Zavodskaia laboratoriia, nr.5/1962, p. 533—537.* S-a stabilit o metodă simplă care permite efectuarea analizei fazice pentru compușii cuprului ($CuSO_4$, $CuO.CuSO_4$, Cu_2O, CuO și sulfurile de cupru) dintr-o singură probă.

Proba se tratează succesiv cu apă fierbinte (se extrage $CuSO_4$ și parțial $CuO \cdot CuSO_4$), cu o soluție 5% HCl (se dizolvă Cu_2O, CuO și sulfatul bazic hidratat) și apoi cu un amestec de H_2O_2 și 5% HCl (se dizolvă Cu_2S și CuS).

După rezultatele obținute se calculează compoziția fazică a probei.

K. H. Vermișev: **Eficacitatea economică a valorificării complexe a materiilor prime aluminoase, exemplificată pentru cazul sienitelor nefelinice.** *Țvetnie metalli, nr. 5/1962, p. 53—56.* S-a efectuat un studiu economic asupra procedeului de prelucrare a sienitelor nefelinice prin îmbogățire chimică, elaborat de M. G. Manvelian. Produsele finite principale obținute prin acest procedeu sînt alumina și cimentul Portland. Produsele secundare sînt metasilicatul de calciu, carbonatul de potasiu, metasilicatul de sodiu.

Calculul economic a arătat că investițiile necesare pentru un combinat complex de prelucrare a sienitelor nefelinice au o eficacitate economică de două ori mai mare față de cele pentru uzinele de producere a aluminei din bauxită sau alunit.

G. A. Krestov: **Caracteristica termodinamică a modificărilor structurale ale apei, legate de hidratarea ionilor.** *Jurnal strukturnoi himii, 3, nr. 2/1962, p. 137—142.* Se examinează problema stării ionilor în soluții apoase și a limitelor de separare posibile ion-solvent. Se analizează modificările structurale ale apei, legate de hidratarea ionilor, pe baza caracteristicilor lor entropice. Autorul formulează unele reguli generale ale variației entropiei, legate de modificările structurale ale apei la hidratarea ionilor. Caracteristicile entropice confirmă teoria hidratării negative a unei serii de ioni în soluții apoase.

Ia. S. Lebedeev: **Analiza liniilor asimetrice ale REP în cazul unei anizotropii axiale reduse.** *Jurnal strukturnoi himii, 3, nr. 2/1962, p. 151—155.* Se propune o metodă simplă de analiză a liniilor asimetrice ale REP în cazul unei anizotropii axiale reduse a factorului g și a scindării superfine. Autorul arată că metoda este aplicabilă pentru găsirea parametrilor liniilor REP ale radicalilor de tip peroxidic și pentru analiza spectrelor REP cu structură superfină în prezența anizotropiei factorului g și a scindării superfine.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de M.I.P.C. Administrația: Bd. N. Bălcescu nr. 16, telefon 13.52.23. Abonamentele se primesc la sediul redacției și al administrației. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, Bd. N. Bălcescu nr. 16—Raionul „30 Decembrie", cont 0136—402—17 B.R.P.R. Filiala „30 Decembrie"—București. Tarif pentru întreprinderi: lei 100 anual. Tarif pentru muncitori și ingineri: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București.

COPSA MICA

UZINĂ CHIMICO-METALURGICĂ

Produce:

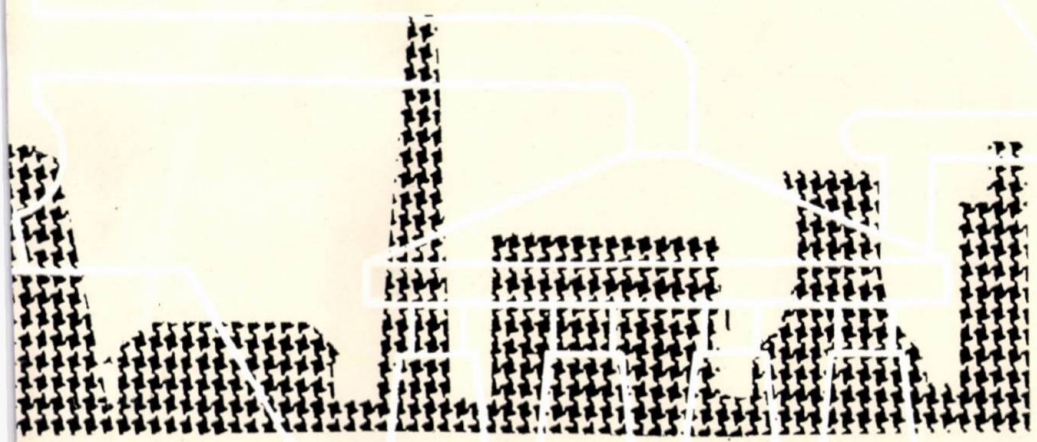
Zinc tehnic

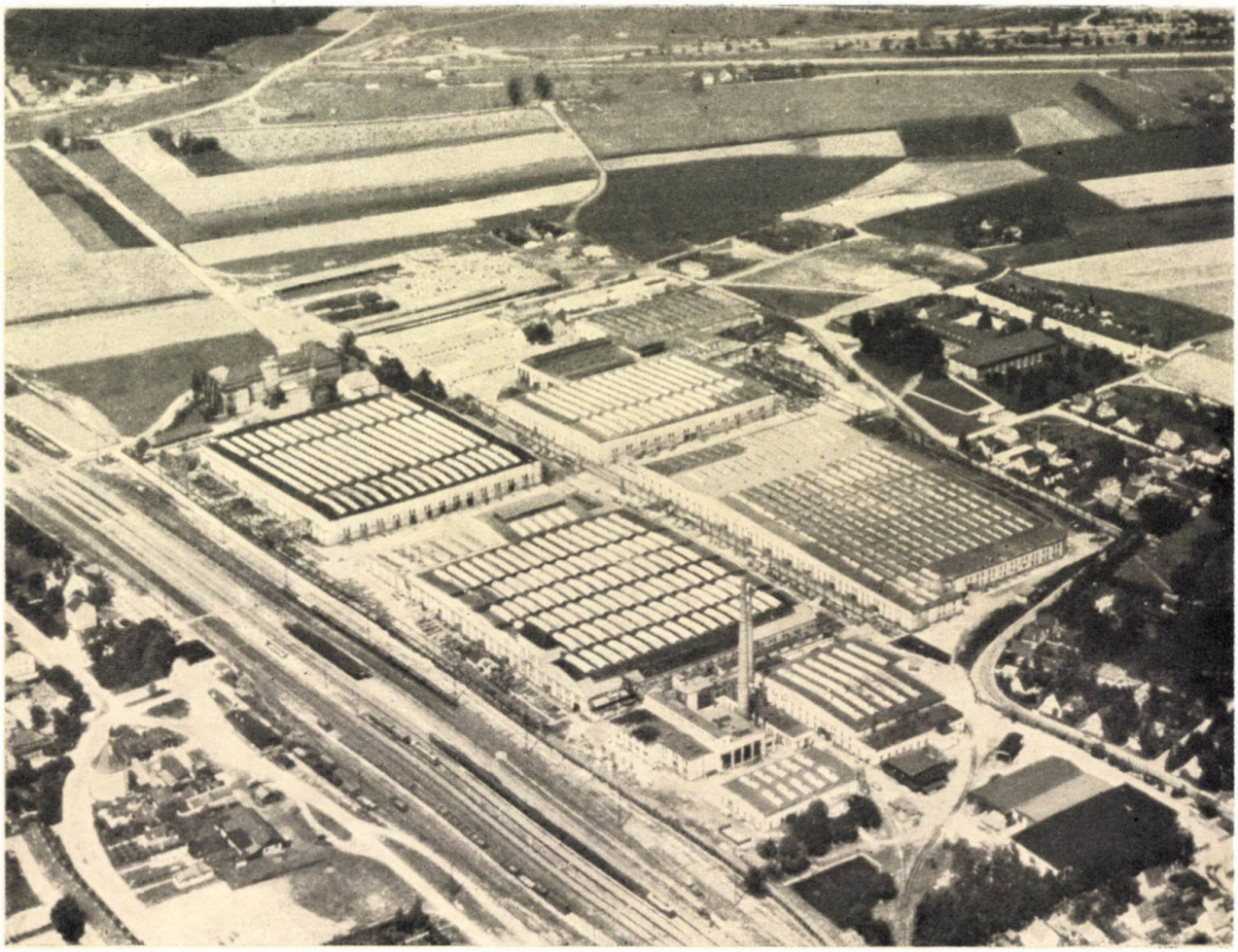
Zinc rafinat

Zinc praf

Acid sulfuric, tehnic și oleum

Cadmiu metal și alte produse





4 RAMURI DE PRODUCŢIE

FILTRE — ÎNGROŞĂTOARE — CENTRIFUGE — USCĂTOARE

iată programul nostru de fabricaţie. Un program care se ocupă exclusiv de separarea mecanică, respectiv de uscarea termică. Peste tot în industrie unde se urmăreşte separarea raţională a componenţilor solizi de cei lichizi, este rentabilă introducerea maşinilor noastre. Inginerii noştri specialişti determină în laborator care dintre maşini sau grupe de instalaţii se comportă optim în cazurile respective.

Vă putem trimite oricînd material informativ!

KRAUSS - MAFFEI — IMPERIAL

MÜNCHEN—R.F. GERMANĂ

Proiectăm şi livrăm de asemenea instalaţii complete pentru industria celulozei.

UZINELE CHIMICE TURDA

Produse anorganice

Sodă caustică — leşie şi solidă
Acid clorhidric tehnic
Acid clorhidric p.a.
Hipoclorit de sodiu

Produse organice

nsecticide (detoxan, hexacloran)
Cloroform tehnic
Toluen clorurat

Materiale plastice

Policlorură de vinil — suspensie, emulsie şi pastă

CARL ZEISS JENA

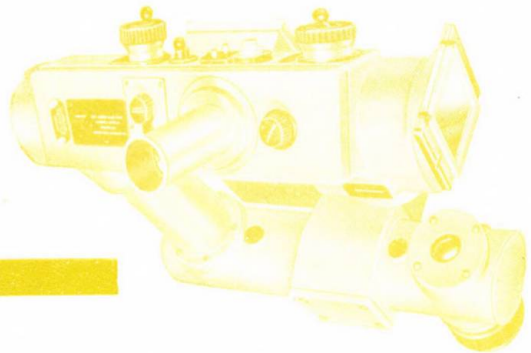
APARATE OPTICE DE MĂSURARE ȘI CERCETARE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

SPECTROFOTOMETRU ÎN INFRAROȘU
SPECTROGRAF Q 24 ÎN ULTRAVIOLET

TERMOELEMENTE DE VID
FILTRE METALICE DE INTERFERENȚĂ

SPECTROGRAF CU REȚEA PLANĂ
SPECTROGRAF CU 3 PRISME
SPECTROSCOP INDUSTRIAL
REFRACTOMETRU
MONOCROMATOARE
INTERFEROMETRE
POLARIMETRE
FOTOMETRE PULFRICH
COMPARATOR ABBE
ELECTROFOTOMETRE
GALVANOMETRE
ELECTROMETRE
APARATE CINEMATOGRAFICE CU SCHLIEREN
SPECTROSCOAPE PORTATIVE
CONIMETRE

Cereți prospecte cu menționarea aparatului solicitat



VEB Carl Zeiss JENA

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

ISRS

INGINERI ȘI TEHNICIENI

CITIȚI PUBLICAȚIILE EDITATE DE
Institutul de studii romîno-sovietice
al Academiei Republicii Populare Romîne

Analele romîno-sovietice, seriile:

Matematică-fizică
Metalurgie
Chimie

Revistele de referate, seriile:

Fizică
Chimie
Matematică

Biblioteca Analelor romîno-sovietice, seria:

Tehnică

Buletinul de informare științifică

care vă vor sprijini în munca dv. cu bogata experiență a științei și tehnicii sovietice și vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

Adonamentele se primesc la oficiile P.T.T.R., factorii și agenții poștali, difuzorii de presă din întreprinderi și instituții și direct la Institutul de studii romîno-sovietice, București str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14 54 49

VEB CHEMISCHE WERKE

BUNA

oktandiol

techn.

OCTANDIOL tehnic,

pentru industria chimică.

Ca polialcool, octandiolul prezintă posibilităţi tehnice de esterificare la fabricarea plastifianţilor, a plastifianţilor polimeri şi a răşinilor sintetice.

Din cuprinzătorul nostru sortiment livrăm: acetat de hexil, acetat de metil circa 85%, solvent B 17 şi hexantriol tehnic.

Informaţii cu privire la export prin:

D I A — Chemie Berlin C2
Georgenkirchplatz 6/12
Telefon: 51 05 41
Adresa telegrafică: Diachem

VEB CHEMISCHE WERKE BUNA • SCHKOPAU über MERSEBUR

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

MASE PLASTICE

BUCUREȘTI

PRODUCE:

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante ușor protejate (IP), în următoarele dimensiuni: 13/11 ; 16/14 ; 18/16 ; 25/21,8 ; 32/28,4 și 39/35,4.

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante protejate etanș (IPE), în următoarele dimensiuni: 16/14 ; 20/16,8 ; 25/21,8 ; 32/28,4 ; 40/36,4 și 50/46.

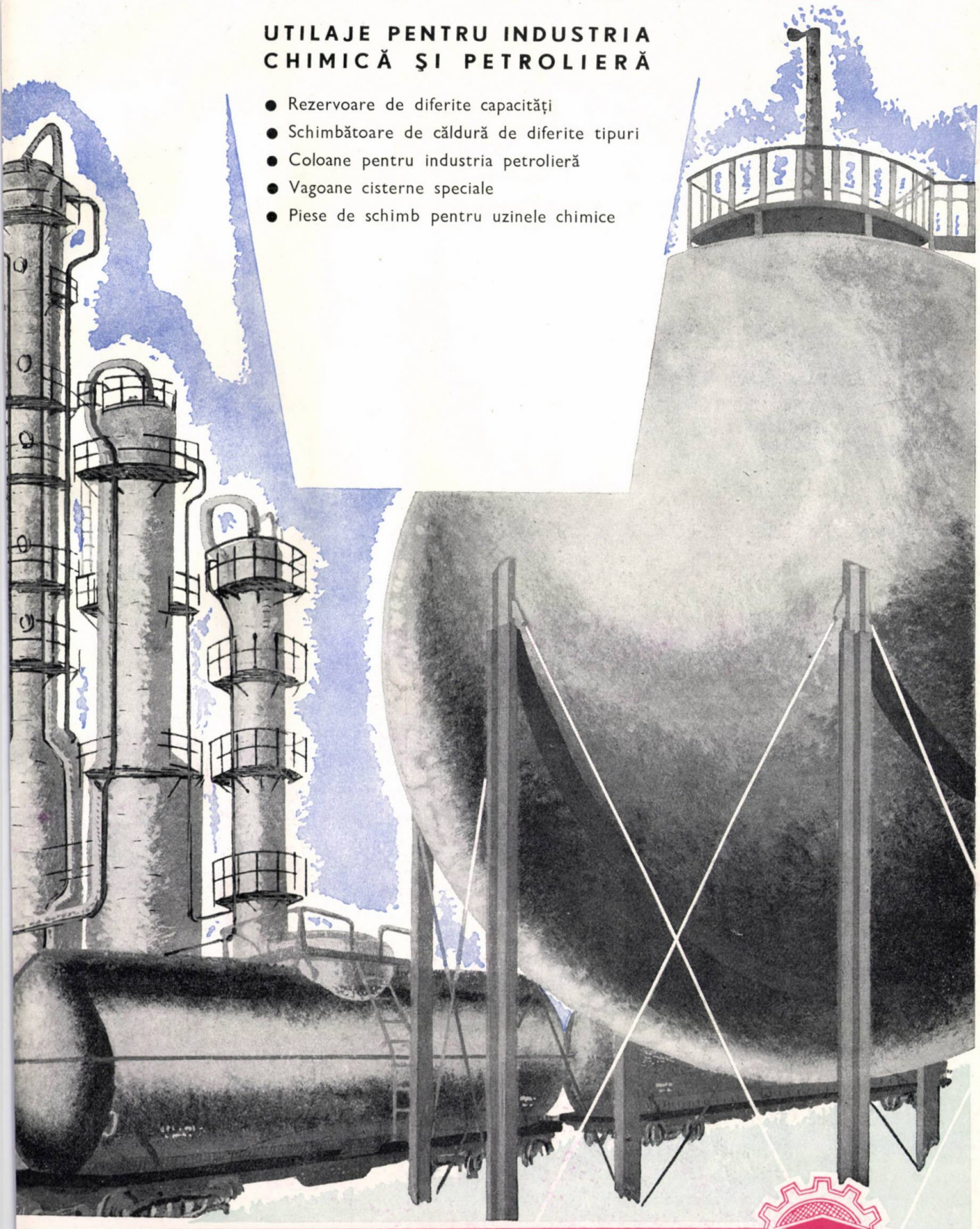
Accesorii din policlorură de vinil, pentru tuburi izolante din policlorură de vinil (IP), și anume: mufe, curbe 90° și semicurbe 45°.

Flacoane suflate din polietilenă de înaltă presiune, cu bușoane din materiale plastice.

uzinele 23 AUGUST

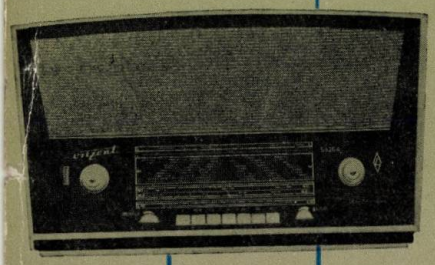
UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

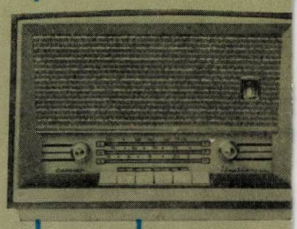
- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



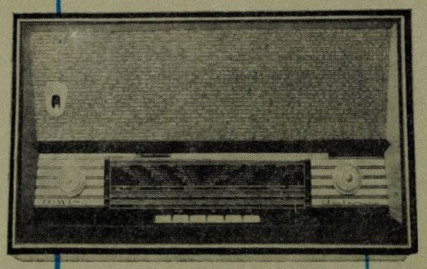
LE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 • BUCUREŞTI • TEL. 21.60.30

123A





Electronica



SELECT

3 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 3 clape; 3 game de undă; indicator optic de acord; 1 difuzor circular de 2,5 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 520 × 350 × 260 mm; greutate: 9 kg.

MODERN

6 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi d sistem claviatură cu 8 clape; 6 game de unde; i optic de acord; 4 difuzoare eliptice de 1 VA; 2 reglaj şi registru cu 3 poziţii; antenă de ferită; tensiuni de tare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 725×440×2 greutate: 22 kg.

CARMEN 2

3 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de u sistem claviatură cu 4 clape; 3 game de unde; indicator o de acord; 1 difuzor eliptic de 1 VA; tensiuni de alimenta 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 350 × 240 × 175 m greutate: 4,5 kg.

ORIZONT

5 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 7 clape; 5 game de unde; 2 reglaje de ton, permiţînd reglarea tonurilor joase şi a celor înalte; indicator optic de acord; 2 difuzoare circulare de 2,5 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; dimensiuni: 690 × 420 × 310 mm; greutate: 18 kg.

TOMIS

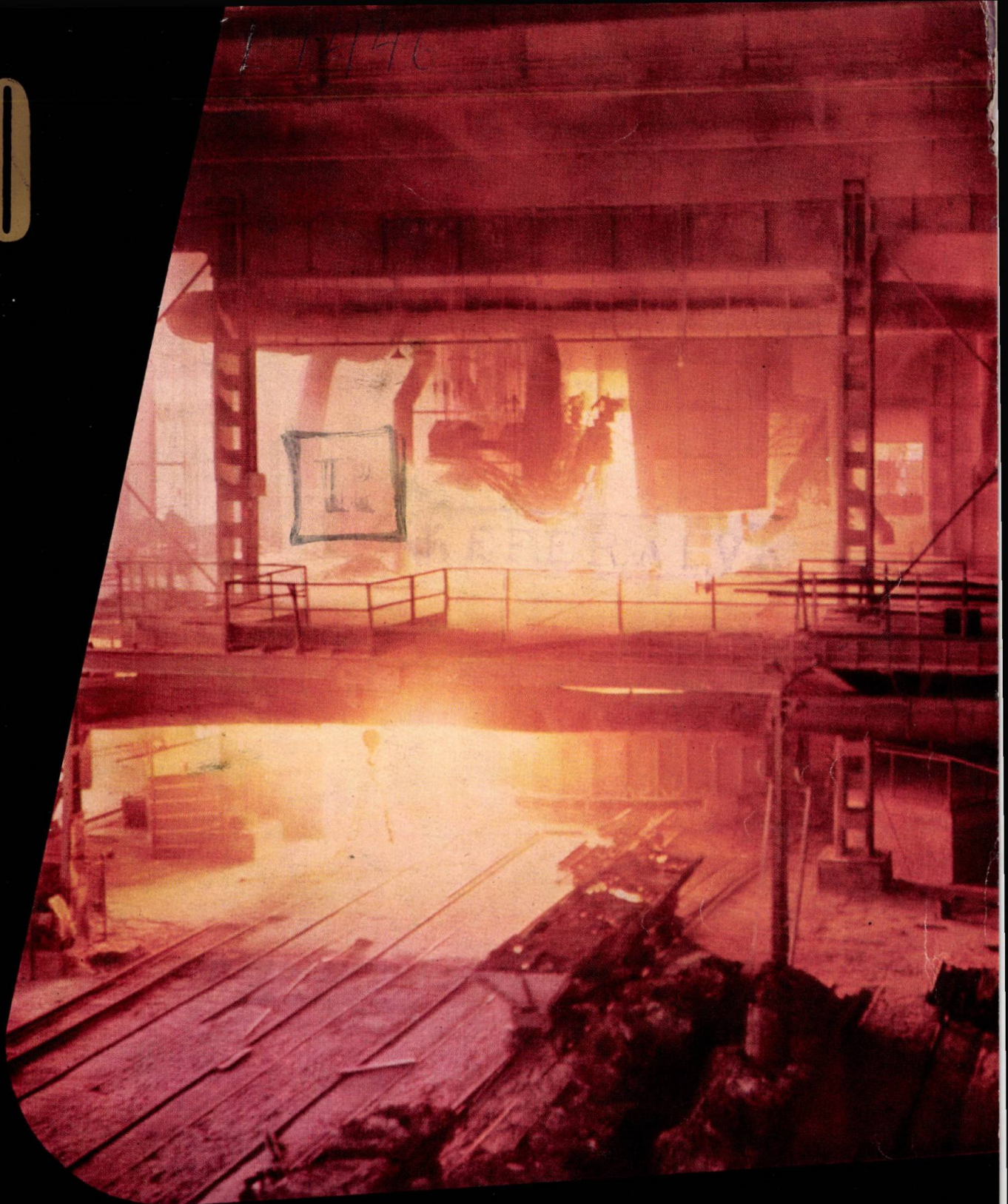
5 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi de unde sistem claviatură cu 6 clape ; 4 game de unde; indicator optic de acord; 2 difuzoare circulare de 2,5 VA; tensiuni de alimentare: 110 V, 120 V, 220 V; dimensiuni: 630 × 370 × 290 mm; greutate: 15 kg.

DARCLÉE

5 + 2 tuburi electronice; schimbător de lungimi sistem claviatură cu 6 clape; 4 game de unde; optic de acord; 2 difuzoare circulare de 2,5 VA de alimentare: 110 V, 120 V şi 220 V; picup cu 4 viteze şi doză de cristal piezoelectric; d 645 × 450 × 350 mm; greutate: 20 kg.

ÎNTREPRINDERE INDUSTRIALĂ DE STAT PENTRU PIESE ŞI APARATE DE RADIO, TELEVIZOARE ŞI ELECTRONICĂ INDUSTRIALĂ

10



REVISTA DE CHIMIE

București, octombrie 1962, vol. 13, p. 577–636

MASE PLASTICE

BUCUREŞTI

PRODUCE:

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante uşor protejate (IP), în următoarele dimensiuni: 13/11 ; 16/14 ; 18/16 ; 25/21,8 ; 32/28,4 şi 39/35,4.

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante protejate etanş (IPE), în următoarele dimensiuni: 16/14 ; 20/16,8 ; 25/21.8 ; 32/28,4 ; 40/36,4 şi 50/46.

Accesorii din policlorură de vinil, pentru tuburi izolante din policlorură de vinil (IP), şi anume: mufe, curbe 90° şi semicurbe 45°.

Flacoane suflate din polietilenă de înaltă presiune, cu buşoane din materiale plastice.

E 1446

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

H. SANIELEVICI, F. BRODMAN, B. IACOB, L. TEODORESCU, V. PAUL, R. PASCALIDE și C. STULEANU	577—583	Pigmenți organici pentru materiale plastice. Introducere în domeniul pigmenților organici. Pigmenți azoici. Nota I.
F. BIAZI și S. KORNBAUM	584—588	Metodica de evaluare a plastifianților pentru policlorura de vinil
TH. SĂVEANU, I. IBĂNESCU și M. VASILIU	589—592	Asupra numărului Re critic în curgerea peliculară
GH. VÎSARU	592—596	Condițiile optime de separare într-o coloană de termodifuzie cu fir cald. Aplicație la izotopii azotului
M. DUMITRESCU, V. DEGERATU și GH. IGNATENCO	597—600	Utilizarea piritei sărace cu circa 30% sulf la fabricarea acidului sulfuric
FL. BUNUȘ și M. POPESCU	601—603	Studiul unor procese fizice la fabricarea carbidului cu ajutorul izotopilor radioactivi
V. KRAFT	604—609	Unele aspecte ale determinării și utilizării capacității de producție în industria chimică
* * *	610—611	Stadiul actual al chimiei îngrășămintelor fosfatice

LABORATOR

R. RIPAN, GH. MARCU și GH. MURGU	612—614	Aplicarea metodei de analiză prin reflexia radiațiilor β în industrie
SEB. APOSTOLACHE	615—617	Determinarea fotometrică a amoniacului cu reactiv Nessler

SCURTE COMUNICĂRI

R. SOCOLOVSCHI	618	Dozarea rapidă a fosforului din cupru fosforos
H. W. UNTERMAN	618	Identificarea nistatinei cu ajutorul tetraclorurii de titan
E. COHN și O. MAIOR	619—620	Considerații asupra sintezei acidului 2,6-tiantrendiacetic și a unora dintre derivații săi

PROTECȚIA MUNCII

621—622

INVENȚII

622—623

CRONICĂ

623—628

INFORMAȚII ECONOMICE

A. S. BANCIU	628—633	Aspecte tehnico-economice în fabricarea glicerinei sintetice

DOCUMENTARE

633—634

RECENZII

635—636

COMITETUL DE REDACȚIE

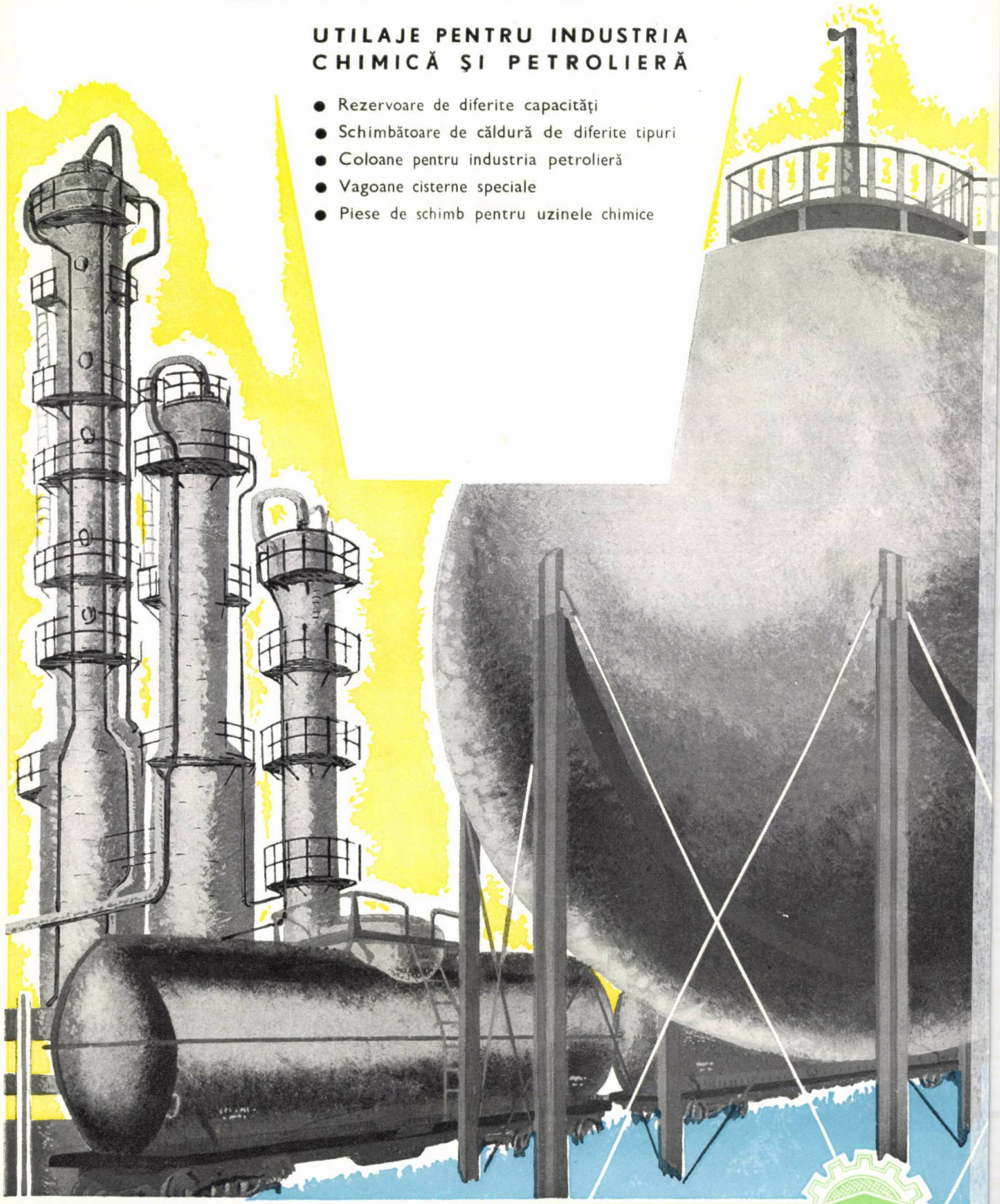
ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă cuptorul de carbid de la Combinatul chimic Tîrnăveni.

uzinele 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 • BUCUREŞTI • TEL. 21.60.30

СОДЕРЖАНИЕ

Х. Саниелевич, Ф. Бродман, Б. Якоб, Н. Теодореску, В. Пауль, Р. Паскалиде, и С. Стуляну, Органические пигменты для пластмасс. Введение в область органических пигментов. Азопигменты. Заметка 1 577

Ф. Биази и С. Корнбаум, Методика оценки пластификаторов для полихлорвинила 584

Т. Сэвяну, И. Ибэнеску и М. Василиу, О критическом числе Рейнольдса при пленчатом течении 589

Г. Вэсару, Оптимальные условия разделения в трансдиффузионной колонне с горячей нитью. Применение для изотопов азота 592

М. Думитреску, В. Дежерату и Г. Игнатенко, Применение бедного пирита с примерно 30% содержанием серы для производства серной кислоты 597

Ф. Бунеш и М. Попеску, Изучение некоторых физических процессов протекающих при производстве карбида, с помощью радиоактивных изотопов 601

В. Крафт, Некоторые аспекты определения и использования производственной мощности в химической промышленности 604

ЛАБОРАТОРИЯ

Р. Рипан, Г. Марку и Г. Мургу, Применение в промышленности аналитического метода с помощью отражения гамма-излучений 612

С. Апостолаке, Фотометрическое определение аммиака реактивом Несслера 615

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Р. Соколовский, Скоростное определение фосфора в фосфористой меди 618

В. Х. Унтерман, Определение нистатина с помощью четыреххлористого титана 618

Е. Кон и О. Майор, К вопросу синтезирования 2,6-тиантрендиуксусной кислоты и некоторых производных 619

ОХРАНА ТРУДА 621

ХРОНИКА 623

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 628

ДОКУМЕНТАЦИЯ 633

РЕЦЕНЗИИ 635

Х. Саниелевич, Ф. Бродман, Б. Якоб Н. Теодореску, В. Пауль, Р. Паскалиде и С. Стуляну; **Органические пигменты для пластмасс. Введение в область органических пигментов. Азопигменты. Заметка I.**

В рамках органических пигментов рассматриваются азопигменты, их классификация, приводятся общие сведения о синтезе, а также некоторые свойства связанные с их применением в области пластмасс.

Освещаются экспериментальные данные, касающиеся ряда синтезированных в лаборатории азопигментов, производных ацетарилидов, пиразолонов и нафтола бета.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 577
Д.К. 668.811:667.622.32:678

Т. Сэвяну, И. Ибэнеску и М. Василиу: **О критическом числе Рейнольдса при пленчатом течении.**

Определяется значение критического числа Re при пленчатом течении на гладкой стенке, с применением передачи массы.

Авторы разработали метод снижения критического числа Re, применяя искусственную шероховатость, расположенную по длине волн протекающей жидкости.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 589
Д.К. 532

Ф. Биази и С. Корнбаум: **Методика оценки пластификаторов для полихлорвинила.**

Непрерывный рост перерабатываемых в нашей стране количеств полихлорвинила в пластифицированной форме обусловливает правильный выбор и дозировку пластификаторов. После краткого освещения термодинамики и теории механизма классификации показаны основные критерии методики оценки пластификаторов, описание которой дается далее с соответствующими примерами. Предлагается новый метод, позволяющий определять предельную концентрацию совместимости и допускающий заблаговременную быструю оценку тенденции пластификатора к экссудации.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 584
Д.К. 678.743:66.063.72

Г. Вэсару: **Оптимальные условия разделения в трансдиффузионной колонне с горячей нитью. Применение для изотопов азота.**

Производится расчет оптимальных условий обогатительной колонны в молекулярной разновидности $^{14}N^{15}N$ при $T_1 = 973°K$ и $T_2 = 285°K$, причем полученные результаты приводятся в виде графиков.

С помощью этих параметров можно рассчитать: коэфициенты разделения, длину колонны для получения заранее заданного разделения и др.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 592
Д.К. 546.17:533.15

INHALTSVERZEICHNIS

H. Sanielevici, F. Brodman, B. Iacob, L. Teodorescu, V. Paul, R. Pascalide und C. Stuleanu, Organische Pigmente für plastische Massen. Einführung in das Gebiet der organischen Pigmente. Azopigmente. I^te Notiz. 577

F. Biazi und S. Kornbaum, Die Bewertungsmethode von Weichmachern für Polyvinylchlorid.... 584

Th. Săveanu, I. Ibănescu und M. Vasiliu, Über die kritische Reynoldszahl in der Filmströmung 589

Gh. Văsaru, Die optimalen Trennungsbedingungen in einer Transdiffusionskolonne mit heissem Draht. Anwendung für Stickstoffisotopen 592

M. Dumitrescu, V. Degeratu und Gh. Ignatenko, Die Verwendung von minderwertigen Pyriten mit ungefähr 30% Schwefel in der Schwefelsäurefabrikation 597

Fl. Bunuş und M. Popescu, Untersuchung einiger physikalischer Prozesse bei der Karbidfabrikation mit Hilfe von radioaktiven Isotopen 601

V. Kraft, Einige Aspekte der Bestimmung und Ausnützung der Produktionskapazität in der chemischen Industrie 604

LABORATORIUM

R. Ripan, Gh. Marcu und Gh. Murgu, Die industrielle Anwendung der Bestimmungsmethode durch β-Strahlenreflexion 612

Seb. Apostolache, Die photometrische Bestimmung des Ammoniaks mit dem Nesslerreagenz..... 615

KURZREFERATE

R. Sokolovski, Die Schnellbestimmung von Phosphor in phosphorhaltigen Kupfer 618

W. H. Unterman, Die Identifizierung von Nistatin mittels Titantetrachlorid 618

E. Cohn und O. Maior, Zur Synthese der 2,6-tiantrendiessigsäure und einiger ihner Derivate.... 619

ARBEITSSCHUTZ 621

CHRONIK..... 623

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 628

DOKUMENTIERUNG 633

BUCHBESPRECHUNG..... 635

H. Sanielevici, F. Brodman, B. Iacob, L. Teodorescu, V. Paul, R. Pascalide und C. Stuleanu: **Organische Pigmente für plastische Massen. Einführung in das Gebiet der organischen Pigmente. Azopigmente. I^te Notiz.**

Im Rahmen der organischen Pigmente werden die Azopigmente, deren Klassifizierung, allgemeine Angaben über die Synthese, sowie einige mit deren Anwendung im Gebiet der plastischen Massen verbundene Eigenschaften erörtert.

Es werden Versuchsangaben über einige im Labor synthetisierte Azopigmente, bzw. Derivate der Acetylacetaryliden, Pyrasolonen und des β-Naphtols dargelegt.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 577
D.K. 668.811:667.622.32:678

F. Biazi und S. Kornbaum: **Die Bewertungsmethode von Weichmachern für Polyvinylchlorid.**

Die Verfasser geben einen kurzen Überblick der Thermodynamik und Theorie des Weichmachungsmechanismus sowie dessen Beschreibung und Veranschaulichung und die wichtigsten Kriterien der Bewertungsmethode von Weichmachern an. Es wird eine neue Methode für die Bestimmung der Grenzkonzentration der Verträglichkeit dargelegt, die es ermöglicht die eventuelle Tendenz zur Ausschwitzung des Weichmachers schnell nachzuweisen.

Rev. Cnhim. **13**, 10, p. 584
D.K. 678.743:66.063.72

Th. Săveanu, I. Ibănescu und M. Vasiliu: **Über die kritische Reynoldszahl in der Filmströmung.**

Die Verfasser bestimmten den Wert der kritischen Re- Zahl bei der Filmströmung auf einer glatten Wand mit Hilfe der Massenübertragung.

Es wurde eine Methode zur Verringerung der kritischen Reynoldszahl ausgearbeitet unter Anwendung der künstlichen Rauhigkeit an der Wellenlänge der Flüssigkeitswellen.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 589
D.K. 532

Gh. Văsaru: **Die optimalen Trennungsbedingungen in einer Transdiffusionskolonne mit heissem Draht. Anwendung für Stickstoffisotopen.**

Es werden die optimalen Bedingungen für eine zur Anreicherung der Molekularart $^{14}N^{15}N$ für $T_1 = 973°K$ und $T_2 = 285°K$ bestimmten Kolonne berechnet und die Ergebnisse graphisch dargestellt. Auf Grund dieser Parameter können die Trennungsfaktoren, die Länge einer Kolonne zur vorausbestimmten Trennung u.s.w. bestimmt werden.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 592
D.K. 546.17:533.15

SOMMAIRE

H. Sanielevici, F. Brodman, B. Iacob, L. Teodorescu, V. Paul, R. Pascalide et C. Stuleanu, Pigments organiques pour les matières plastiques. Introduction dans le domaine des pigments organiques. Pigments azoïques. Note I 577

F. Biazi et S. Kornbaum, La méthode d'évaluation des plastifiants pour le chlorure de polyvinyle 584

Th. Săveanu, I. Ibănescu et M. Vasiliu, Sur le nombre crtitique Reynolds dans un flux pélliculaire 589

Gh. Văsaru, Les conditions optimes de séparation dans une colonne de transdiffusion à fil chaud. Application aux isotopes de l'azote 592

M. Dumitrescu, V. Degeratu et Gh. Ignatenco, L'utilisation de la pyrite pauvre à près de 30% de soufre à la fabrication de l'acide sulfurique 597

Fl. Bunuş et M. Popescu, L'étude des procès phisiques dans la fabrication du carbide à l'aide des istotopes radioactifs 601

V. Kraft, Quelques aspects de la determination et utilisation de la capacité de production dans l'industrie chimique 604

LABORATOIRE

R. Ripan, Gh. Marcu et Gh. Murgu, Applications de la méthode d'analyse par refléxion des radiations β dans l'industrie 612

Seb. Apostolache, Le dosage photométrique de l'ammoniaque à l'aide du réactif Nessler 615

BRÈVES COMMUNICATIONS

R. Sokolovski, Le dosage rapide du phosphore dans le cuivre phosphoreux 618

W. H. Unterman, L'identification de la nistatine à l'aide du tetrachlorure de titane 618

E. Cohn et O. Maior, Considérations sur la synthèse de l'acide 2,6-tianthrènediacetique et de quelques de ses dérivés 619

PROTÉCTION DU TRAVAIL 621

CHRONIQUE 623

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 628

DOCUMENTATION 633

RÉCENSIONS 635

H. Sanielevici, F. Brodman, B. Iacob, L. Teodorescu, V. Paul, R. Pascalide et C. Stuleanu: **Pigments organiques pour les matières plastiques. Introduction dans le domaine des pigments organiques. Pigments azoïques. Note I.**

On discute les pigments azoïques, leur classification, généralités sur la synthèse et quelques proprietés liées à leur utilisation dans le domaine des matières plastiques.

On présente des données expérimentelles sur quelques pigments azoïques, synthétisés dans le laboratoire, notamment les derivés des acetylacetarylides, pyrasolones et du β-naphtole.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 577
C.D. 668.811:667.622.32:678

Th. Săveanu, I. Ibănescu et M. Vasiliu: **Sur le nombre crtitique Reynolds dans un flux pélliculaire.**

Les auteurs ont determiné la valeur du nombre Re critique pour un flux pélliculaire sur un mur lisse à l'aide du transfer de masse. Ils ont élaboré une méthode de diminuation du nombre Re critique, utilisant la rugosité artificielle, placée dans la longueur d'onde des ondes du liquide.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 589
C.D. 532

F. Biazi et S. Kornbaum: **La méthode d'évaluation des plastifiants pour le chlorure de polyvinyle.**

Après une courte révue de la thermodynamique et de la théorie du mécanisme de plastification, on présente les principaux critériums de la méthode d'évaluation des plastifiants, suivie par une déscription et quelques éxemples. On décrit une nouvelle méthode pour la détermination de la concentration limite de compatibilité, qui permet l'appréciation rapide d'une eventuelle tendance d'exsudation du plastifiant.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 584
C.D. 678.743:66.063.72

Gh. Văsaru: **Les conditions optimes de séparation dans une colonne de transdiffusion à fil chaud. Application aux isotopes de l'azote.**

On a calculé les conditions optimes pour une colonne destinée à l'enrichissement de l'éspece moléculaire $^{14}N^{15}N$ pour $T_1 = 973°K$ et $T_2 = 285°K$. Les resultats sont presentés graphiquement.

Ces paramètres permettent le calcul des facteurs de séparation, la longueur de la colonne pour l'obtention d'une séparation établie par avance etc.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 592
C.D. 546.17:533.15

CONTENTS

H. Sanielevici, F. Brodman, B. Iacob, L. Teodorescu, V. Paul, R. Pascalide and C. Stuleanu, Organic pigments for plastics. Introduction in the field of organic pigments. Azoic pigments. I[st] notice 577

F. Biazi and S. Kornbaum, A method of valuating the plasticizers for polyvinylchloride 584

Th. Săveanu, I. Ibănescu and M. Vasiliu, On the critical Reynolds number in the pellicular flowing 589

Gh. Văsaru, The optimal separation conditions in a transdiffusion column with hot wire. Application to the nitrogen compounds 592

M. Dumitrescu, V. Degeratu and Gh. Ignatenko, The utilisation of low grade pyrites with about 30% sulphur in the sulfuric acid manufacture 597

Fl. Bunuş and M. Popescu, The study of some physical processes in the carbide manufacture with the aid of radioactive isotopes 601

V. Kraft, Some aspects concerning the determination and utilization of the production capacity in the chemical industry 604

LABORATORY

R. Ripan, Gh. Marcu and Gh. Murgu, The application of the method of analysis by β-radiation reflection in industry 612

Seb. Apostolache, The photometric determination of ammonia with the Nessler reagent 615

BRIEF REPORTS

R. Socolovski, The rapid determination of phosphorus from phosphorous copper 618

W. H. Unterman, The identification of nistatine with titanium tetrachloride 618

E. Cohn and O. Maior, Considerations on the synthesis of the 2,6-tianthrenediacetique acid and some of his derivatives 619

LABOUR PROTECTION 621

CHRONICAL 623

ECONOMIC NEWS 628

DOCUMENTATION 633

REVIEWS 635

H. Sanielevici, F. Brodman, L. Teodorescu, V. Paul, R. Pascalide and C. Stuleanu: **Organic pigments for plastics. Introduction in the field of organic pigments. Azoic pigments. I[st] notice.**

The authors discussed the azoic pigments, their classification, general considerations on their synthesis, some properties relayed to their utilisation in the plastics manufacture.

Experimental data are given for some azoic pigments, obtained in the laboratory, which are derivatives of the acetyl-acetarylides, pyrasolones and β-naphtol.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 577
D.C. 668.811:667.622.32:678

F. Biazi and S. Kornbaum: **A method of valuating the plasticizers for polyvinylchloride.**

The authors present briefly the thermodynamics and theory of the plasticizing process and showed the main criteria of the method of valuating the plasticizers, followed by description and examples. A new method is given for the determination of the limit concentration of compatibility, which allows the rapid detection of the tendency of exudation of the plasticizer.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 584
D.C. 678.743:66.063.72

Th. Săveanu I. Ibănescu and M. Vasiliu: **On the critical Reynolds number in the pellicular flowing.**

The authors determined the value of the critical Re number at the pellicular flowing on a smoath wall, by utilising the mass transfer.

They also elaborated a method of reducing the critical Re number, by using the artificial ranghness on the wavelength of the liquid waves.

Rev Chim. **13**, 10, p. 589
D.C. 532

Gh. Văsaru: **The optimal separation conditions in a transdiffusion column with hot wire. Application to the nitrogen isotopes.**

The author calculated the optimal condition, for a column designed for the enrichment of the molecular specie ^{14}N, ^{15}N for $T_1 = 973°K$ and $T_2 = 285°K$. The results are presented graphically.

By aid of the established parameters it is possible to calculate: the separation factors, the length of a column for the obtention of a previously known separation a.s.o.

Rev. Chim. **13**, 10, p. 592
D.C. 546.17:533.15

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ

livrează :

FENOL

calitate extra, utilizat ca materie primă la fabricarea relonului.

GRĂSIMI FENOLICE

de tip novolac și rezol, precum și în soluție alcoolică pentru turnări în coji de bachelită.

PRAFURI DE PRESARE FENOLFORMALDEHIDICE

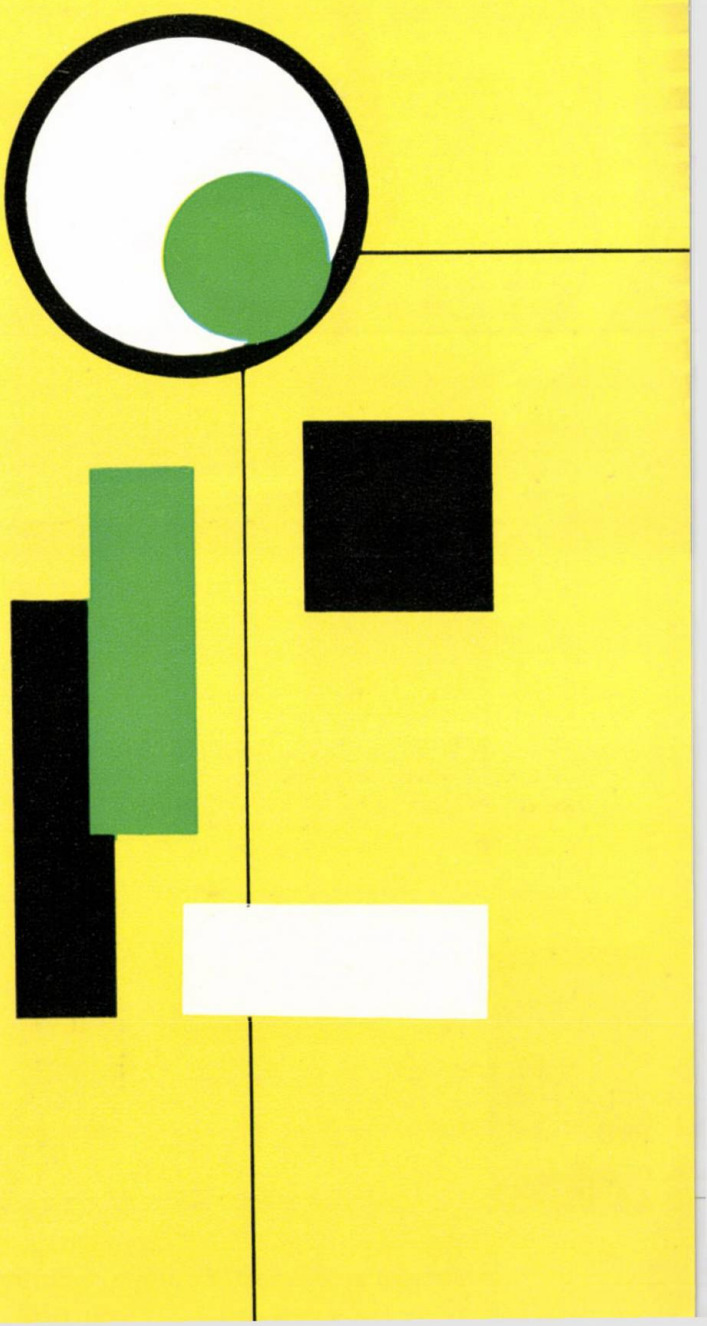
de uz general, de uz electrotehnic și în mod special pentru piese rezistente în condițiile de climă tropicală. Prafurile de presare se pot livra într-o gamă largă de culori: roșu, negru, maro, verde, albastru etc.

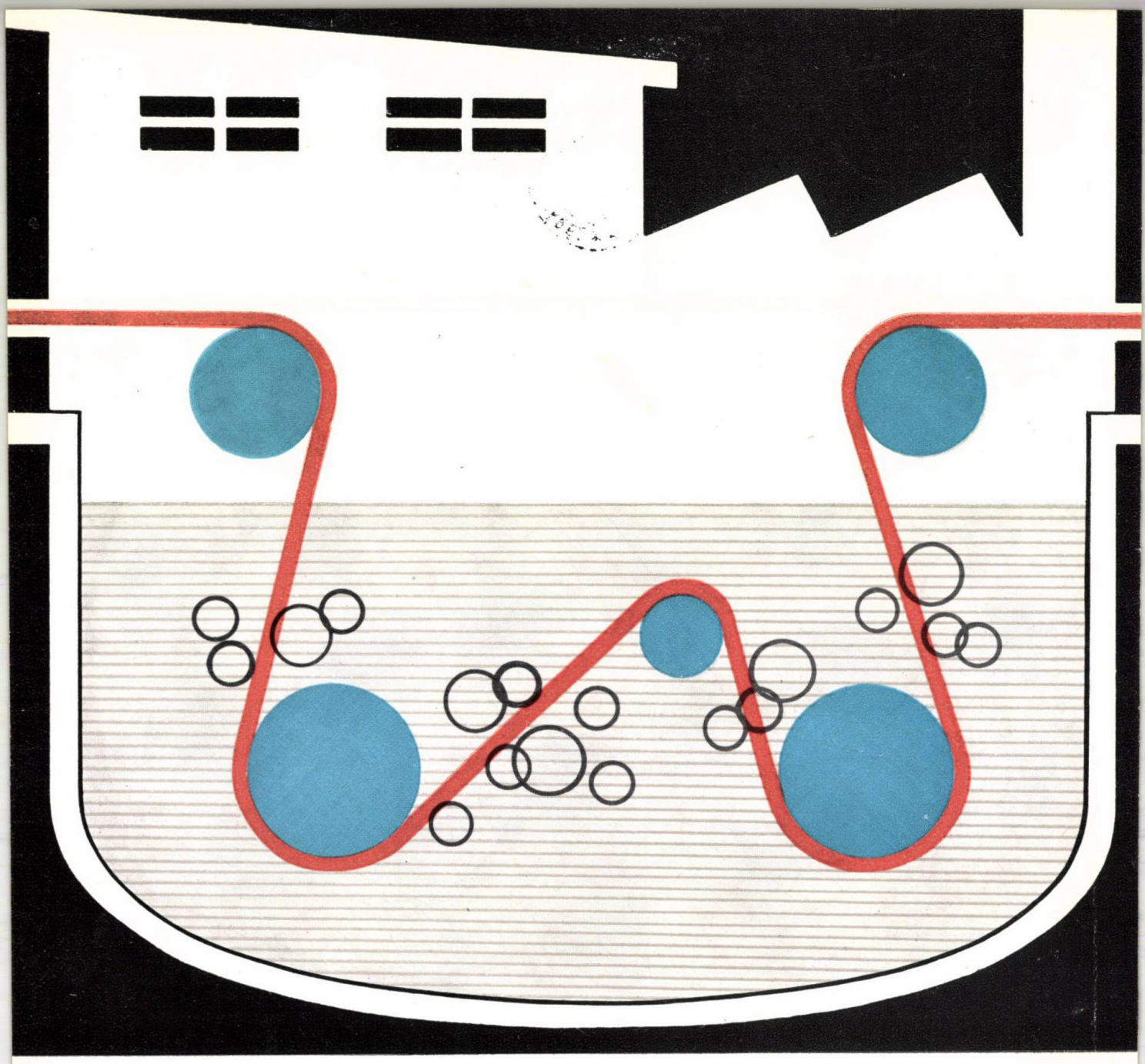
NITROBENZEN

și alte produse intermediare pentru industria de coloranți și medicamente.

CELULOID

în plăci de toate dimensiunile în culori variate, precum și marmorat, placat, sidefat etc.





LEUNA RI51

Produs auxiliar neionogen de spălare și vopsire

Se aplică în special în cazul cînd se urmărește îndepărtarea grăsimilor greu emulsionabile de pe fibră.

Avantaje speciale:

Afinitate pentru colorant, acțiune puternică de umectare, putere excepțională de spălare și emulsionare, absența fenomenului de cedare a culorii în cursul procesului de spălare, rezistență bună la frecare a colorantului, la o extragere uniformă în procesul vopsirii.

LEUNA

VEB LEUNA WERKE „WALTER ULBRICHT"
Leuna Kr. Merseburg (Republica Democrată Germană).

Informații pentru export prin Secția Comercială pe lîngă Ambasada R.D.G. în R.P.R., Calea Dorobanți 14, București

Pigmenți organici pentru materiale plastice

Introducere în domeniul pigmenților organici. Pigmenți azoici

Nota I.

H. Sanielevici, F. Brodman, B. Iacob, L. Teodorescu, V. Paul, R. Pascalide și C. Stuleanu

Dezvoltarea pe care a luat-o în ultimii ani industria de materiale plastice, precum și perspectivele creșterii acestei industrii ca urmare a introducerii materialelor plastice în aproape toate domeniile economiei pun imperios problema de a se realiza pigmenți organici pentru colorarea materialelor plastice, cu atît mai mult cu cît pigmenții organici au o largă utilizare și în alte ramuri industriale, ca: poligrafie, cauciuc, lacuri, vopsele, hîrtie, textile și altele.

Din date statistice se constată că în ultimul timp pigmenții organici capătă o utilizare tot mai largă, în dauna pigmenților anorganici. Deși aceștia din urmă se impuseseră, în unele cazuri, prin rezistențe bune la temperaturi înalte, la migrare și lumină, totuși, după unii autori, utilizarea lor în domeniul materialelor plastice este limitată [1], tendința fiind de a-i înlocui cu pigmenți organici [2], pentru următoarele considerente:

— puterea de colorare a pigmenților organici este superioară celei a pigmenților anorganici; este necesară utilizarea unei cantități de 3—10 ori mai mari de pigmenți minerali pentru a obține aceeași intensitate a culorii;

— pigmenții organici încorporați în materiale plastice dau nuanțe vii și mai pure decît cei anorganici, care se caracterizează în general prin nuanțe șterse;

— varietatea de nuanțe realizată cu pigmenți organici este mult mai mare decît aceea care se poate obține cu cei anorganici;

— pigmenții organici se caracterizează prin greutate specifică scăzută, proprietăți dielectrice superioare și transparență mai bună în comparație cu cei anorganici [3], precum și prin toxicitate mai scăzută [4].

Avantajele enumerate, precum și faptul că în ultima vreme s-au produs și se continuă realizarea de pigmenți organici cu toate caracteristicile îmbunătățite explică utilizarea lor crescîndă în majoritatea ramurilor industriale.

Este de remarcat faptul că o clasificare judicioasă a pigmenților organici este foarte greu de realizat, datorită atît numărului lor practic nelimitat cît și varietății deosebit de mari a structurii lor chimice; de altfel, literatura de specialitate prezintă multe clasificări, funcție de culoare, de tehnologie [5], de rezistențe sau de structură chimică, nici una dintre ele neputînd cuprinde și sistematiza în totalitate numărul foarte mare de produși existenți. Ceea ce se desprinde însă din aceste clasificări, și în general din prezentarea pigmenților organici — și trebuie clarificat —, este nomenclatura lor diferită în diversele țări producătoare, făcîndu-se astfel o delimitare între:

— pigmenți insolubili ca atare prin natura lor chimică;

— pigmenți conținînd grupe solubilizante, precipitați ca săruri insolubile (Ba, Ca, Mn, Al, Pb);

— pigmenți precipitați pe un suport mineral (alumină, sulfat de bariu, fosfat de aluminiu, fosfat de calciu).

Considerăm ca fiind cea mai corespunzătoare următoarea nomenclatură, care se va folosi și în prezenta lucrare:

— pigment — pentru coloranții insolubili prin natura lor chimică;

— lac — pentru sărurile insolubile ale coloranților cu grupe funcționale solubilizante ($-SO_3H$, $-COOH$);

— lac pe suport — pentru sărurile insolubile ale coloranților, precipitate pe un suport mineral.

Pentru prima categorie, în unele țări (Anglia și Franța) se utilizează denumirea de «pigment organic» și «toner» (S.U.A.), pentru cea de-a doua «toner» (R. F. Germană, Anglia, S.U.A.), «lac» (U.R.S.S., R. F. Germană) sau «pigment organic» (Franța), iar pentru a treia «lac» în majoritatea țărilor [6].

În cadrul pigmenților organici, grupa cea mai vastă și cea mai importantă o reprezintă pigmenții azoici [7]; 3/4 din pigmenții organici aflați actualmente în comerț fac parte din această grupă [4]. Ea cuprinde pigmenți atît de diverși ca tip, caracteristici tinctoriale, proprietăți fizice și chimice, încît utilizarea lor este extinsă la aproape toate domeniile în care sînt necesari.

Primul pigment azoic, Lacul roșu Lithol (acid Tobias → betanaftol), a apărut în anul 1899. Acest lac, datorită proprietăților lui bune, s-a impus și a dat imbold cercetărilor în acest domeniu, descoperindu-se și alte lacuri azoice cu proprietăți foarte asemănătoare, ca de exemplu Lacul roșu C (*o*-clor-metatoluidină → acid betaoxinaftoic), Lithol Rubin (acid *p*-toluidin-*m*-sulfonic → acid betaoxinaftoic) etc.

În dezvoltarea ulterioară a procedeelor de obținere a pigmenților s-a căutat realizarea de materii colorante lipsite de grupe solubilizante. Primul din această categorie este Roșul Para (*p*-nitroanilină → betanaftol), pigment cu rezistențe mediocre. El a fost urmat în primii ani ai secolului al XX-lea (1905) de o serie de pigmenți din aceeași clasă chimică, cu rezistențe îmbunătățite, și anume: derivați de betanaftol: Roșul Para clorurat (*o*-clor-*p*-nitroanilină→betanaftol), Roșul de toluidină (*m*-nitro-*p*-toluidină → betanaftol), Oranj de dinitroanilină (2,4-dinitroanilină → betanaftol). Trebuie menționat că acești pigmenți s-au preparat inițial în mod inutil, ca și lacurile pe suport (alumină sau sulfat de bariu), aceasta atît din considerente economice cît și datorită pretențiilor mai scăzute din acea vreme cu privire la puterea de colorare.

Mult mai tîrziu a apărut necesitatea utilizării unor pigmenți cu puterea de colorare ridicată fără adaos de suport mineral. În jurul anului 1910, seria pigmenților azoici insolubili prin natura lor se îmbogățește cu noi reprezentanți de tipul «galbenilor Hansa» (derivați ai acetilacetarilidelor) și de tip pirazolonic.

Către anul 1920 apar pigmenți azoici derivați ai betaoxinaftarilidelor, care prezintă o gamă variată de pigmenți roșii.

În ultimii ani, tendința cercetărilor în domeniul pigmenților organici, în care azoicii rămîn preponderenți, se îndreaptă spre sintetizarea de produși cu molecule mai mari și mai complexe (de exemplu pigmenții de tip Cromoftal, apăruți în anul 1952) cu caracteristici superioare.

Marea diversitate a pigmenților azoici rezultă, pe de o parte, din numărul deosebit de mare al intermediarilor utilizați și al varietății lor, pe de altă parte din faptul că reacțiile de diazotare și cuplare au o aplicare atît de vastă. Reacția care are loc constă în cuplarea unei sări de diazoniu cu o azocomponentă, conținînd o grupă OH, la un *p*H potrivit.

În cazul pigmenților insolubili prin natura lor, ei nu conțin grupe funcționale salifiabile (—COOH, —SO_3H); prezența acestor grupe în moleculă implică în general trecerea lor în săruri insolubile ale metalelor grele cu formarea lacurilor respective.

Deși în ultimii ani există tendința de a utiliza la fabricarea pigmenților azoici amine cu structură mai complexă, totuși marea majoritate a aminelor care intră în componența lor sînt: nitroaniline, clornitroaniline, nitrotoluidine, nitroanisidine, toluidine, naftilamine, benzidina și produșii săi de substituție, și numai într-o serie de pigmenți mai noi apar grupe sulfonamidice substituite, grupe carbamidice și altele.

Din examinarea diferitelor tipuri de substituenți în nucleul componentelor se observă că circa 90% dintre aceștia ocupă poziția orto în raport cu grupa amino diazotabilă, constatare valabilă atît pentru aminele pigmenților insolubili ca atare cît și pentru acelea ale lacurilor. Substituenții cel mai frecvent întîlniți în diazocomponente intervin, cu aproximație, în următoarele proporții: clorul 40%, grupa nitro 37%, grupa metoxi 28%, grupa metil 24% [8]. Aceste grupe, singure sau combinate între ele, împreună cu diferiți substituenți ai azocomponentelor determină în mare măsură nuanța, rezistențele și alte proprietăți ale pigmenților.

Drept componentă de cuplare se utilizează compuși cu funcție fenolică sau enolică: naftoli, fenoli, derivații lor sulfonați și carboxilați, arilide ale acidului betaoxinaftolic, acetilacetarilide și pirazolone.

Așa cum s-a mai arătat și în cadrul pigmenților azoici, clasificarea poate fi considerată din puncte de vedere diferite. Considerăm că o clasificare funcție de structura chimică este cea mai indicată, și din acest punct de vedere pigmenții azoici pot fi:

— derivați ai acetil-acetarilidelor;
— derivați ai pirazolonelor;
— derivați ai betanaftolului;
— derivați ai acidului betaoxinaftoic și esterii lui;
— derivați ai betaoxinaftarilidelor;
— derivați ai acizilor naftolsulfonici.

Pigmenții azoici formează o gamă completă de la galben-verzui la bordo și chiar violet. Pentru culorile albastru și verde se preferă pigmenți organici aparținînd altor clase (ftalocianinici, antrachinonici).

În tehnologia pigmenților, sinteza este una dintre cele mai importante probleme, deoarece s-a constatat că variații relativ mici în condițiile de sinteză pot duce la modificări ale structurii fizice determinante în stabilirea proprietăților coloristice.

Diazotarea poate fi condusă la temperaturi diferite, la diverse concentrații de acid, la volume diferite, și se pot efectua și alte modificări. La cuplare se pot varia atît *p*H-ul și temperatura cît și excesul de componentă de cuplare, ordinea introducerii reactanților și altele. Viteza de cuplare, influențată de *p*H și temperatură, determină viteza de formare a pigmentului, și este deci factorul cel mai important în formarea particulelor colorantului, mărimea și forma lor. Se pot utiliza agenți de dispersie și alți agenți, înainte, în timpul sau după cuplare, care influențează mărimea particulei, textura și nuanța pigmentului.

La prepararea lacurilor care se obțin din coloranți azoici solubili prin tratare cu o sare metalică, în general $BaCl_2$ sau $CaCl_2$, și în unele cazuri săruri de Mn, Al, Pb, Cr, Sr, se pot varia și următorii factori importanți: viteza de adăugare, concentrația și temperatura soluției agentului de precipitare, temperatura soluției colorantului la precipitare etc.

La prepararea lacurilor pe suport se mai pot varia: cantitatea de agent de precipitare în raport cu colorantul și natura substanței utilizate ca suport [11].

Pe lîngă condițiile sintezei și natura componentelor, proprietățile pigmenților sînt influențate și de către substituenții aflați în moleculă. Astfel, prezența clorului și a grupei nitro îmbunătățește sensibil rezistențele pigmentului; funcțiile amido îmbunătățesc rezistența la lumină și la solvenți; funcțiile amino primare, secundare, terțiare au o acțiune defavorabilă asupra rezistenței la lumină și acizi. În cazul pigmenților lipsiți de grupe sulfonice, insolubilitatea în apă este întotdeauna asigurată, dar pentru a le conferi rezistență la solvenți și la migrare este necesară o greutate moleculară relativ ridicată. Prezența grupei SO_3H în molecula pigmentului permite formarea de săruri insolubile, care au în general o rezistență bună la majoritatea solvenților organici și la migrare, în schimb au o acțiune defavorabilă asupra rezistenței la lumină și la alcalii.

În concluzie se poate face o multitudine de variații, fiecare dintre ele influențînd mai mult sau mai puțin proprietățile pigmenților. O confirmare a acestei situații este faptul că aceeași firmă producătoare comercializează sub denumiri diferite același pigment (din punct de vedere structural), în fabricația căruia s-a intervenit cu unele variații

Ca pastă apoasă, așa cum rezultă din sinteză, pigmenții nu se pot utiliza și trebuie aduși într-o formă corespunzătoare sub care să se poată încorpora în materialul de colorat:

— pulbere obținută prin măcinare în mori adecvate sau prin uscare în atomizor;
— pastă uleioasă obținută prin transferul pigmentului din faza apoasă în faza uleioasă (procedeu Flushing).

Sub oricare dintre aceste forme s-ar utiliza pigmenții, colorarea materialelor plastice rămîne o problemă complexă. În alegerea pigmenților necesari trebuie să se țină seamă că proprietățile arătate de materialul colorat depind atît de caracteristicile pigmentului cît și — în mare măsură — de natura compoziției materialului colorat.

Astfel, uzual se apreciază stabilitatea la căldură a pigmentului, dar corect este de a aprecia stabilitatea la căldură a întregului sistem, avîndu-se în vedere că în timpul prelucrării, în afara pigmentului, la acțiunea termică, și ceilalți factori — materialul plastic, plastifianții, stabilizatorii etc. — pot provoca virarea nuanței. De asemenea nu se poate aprecia independent rezistența la lumină a unui pigment, ci numai după înglobare în materialul de colorat. Acest punct de vedere este acceptat, și rezultă că această proprietate trebuie să fie totdeauna evaluată asupra materialului colorat la concentrația dorită și funcție de cantitatea de bioxid de titan prezentă.

Fenomenul migrării — care constă în trecerea pigmentului de pe placa colorată pe una incoloră —, precum și defectul foarte cunoscut de apariție a pigmentului la suprafața materialului colorat — înflorirea — sînt dependente de solubilitatea pigmentului în substrat, de compoziția acestuia, de genul și de calitatea plastifiantului, de agenții ajutători, de condițiile prelucrării și, în al doilea rînd, de complexitatea moleculei și de forma particulelor pigmentului [9].

Rezultă deci clar că rezistențele colorării nu depind numai de pigment și de concentrația sa, ci și de ceilalți componenți ai amestecului, și este absolut necesar de a se asigura prin încercări preliminare compatibilitatea pigmentului cu utilizarea care i se dă.

În cele ce urmează se vor expune unele considerații și date experimentale obținute în laborator privind sinteza unor deri-

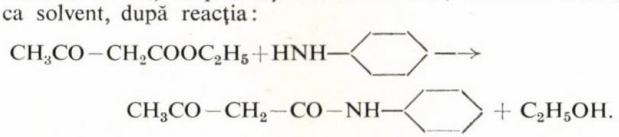
vaţi ai acetil-acet-arilidelor, pirazolonelor şi betanaftolului; într-o notă viitoare se vor prezenta datele experimentale referitoare la celelalte clase de pigmenţi azoici enunţate. Sintezele efectuate au cuprins atît produşi cunoscuţi, citaţi în literatură, cît şi unii produşi noi, în vederea selecţionării lor.

1. Derivaţi ai acetil-acet-arilidelor

Pigmenţii azoici, care au în constituţia lor acetil-acet-arilide drept componente de cuplare, formează o clasă importantă, ai cărei reprezentanţi au proprietăţi bune în general, cu nuanţe de la galben-verzui la galben oranj sau chiar oranj.

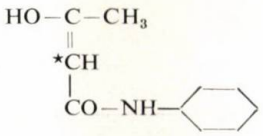
Derivaţii monoazoici, cunoscuţi sub denumirea de « galbeni Hansa » şi care rezultă prin cuplarea nitroaminelor diazotate cu acetil-acet-arilide, se utilizează în special în domeniul cernelurilor tipografice, în schimb pigmenţii disazoici, derivaţi ai benzidinei, se folosesc cu preponderenţă la colorarea materialelor plastice şi a cauciucului, datorită rezistenţelor lor bune la migrare şi căldură.

Componentele de cuplare ale tuturor pigmenţilor din această clasă au drept caracteristică generală faptul că se formează prin condensarea unei amine aromatice cu acetil-acetatul de etil sau prin adiţia aminei la dicetenă. Astfel acetil-acet-arilida s-a obţinut în laborator prin condensarea anilinei cu acetil-acetatul de etil, în prezenţa trietanolaminei, utilizînd xilenul ca solvent, după reacţia:



Produsul a avut p.t. = 82—83°C, randamentul reacţiei a fost de 85%. În acelaşi mod s-au obţinut cu randamente bune acetil-acet-*o*-toluidida (p.t. = 106°C) şi acetil-acet-*o*-anisidida (p.t. = 83—84°C).

Cuplarea cu aceste arilide nu se efectuează în nucleul aromatic, ci în catena laterală alifatică, şi anume la forma enolică, prin substituţia hidrogenului, legat la atomul de carbon (marcat cu *) vecin celui care poartă hidroxilul enolic [7]:



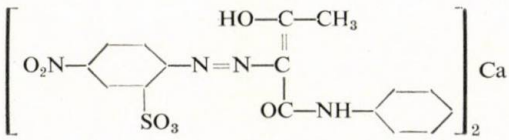
Acetil-acet-arilidele sînt componente de cuplare cu efect minim batocromic, de unde rezultă obţinerea exclusivă a nuanţelor galbene, cuplează la *p*H = 4—7, în general în mediu tamponat cu acetat de sodiu, sau utilizînd cretă pentru legarea acidului mineral rezultat din reacţie. Viteza lor de cuplare este mare.

Derivaţi monoazoici. Un pigment de tip Hansa, utilizat uneori pentru colorarea polietilenei, s-a realizat din *p*-clor-*o*-nitroanilină → acetil-acet-anilidă (C.I. 11670).

Pe polietilenă s-a obţinut o nuanţă de galben curat. Încercat pe policlorură de vinil, rezistenţa la migrare a fost slabă, pigmentul remarcîndu-se printr-o foarte bună rezistenţă la lumină.

O categorie de pigmenţi galbeni de tipul « lacurilor » este aceea a sărurilor de bariu sau calciu a monoazoicilor cu constituţia: derivat substituit al acidului *o*-anilic → acetil-acet-arilidă. Interesul acestor pigmenţi, cu putere de colorare mai slabă, rezidă în rezistenţa lor bună la solvenţi şi la migrare în materiale plastice. Se pare că rezistenţele îmbunătăţite se datoresc grupei sulfonice din poziţia orto faţă de grupa azo.

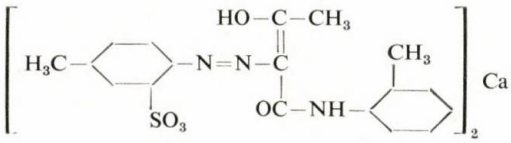
Astfel s-a sintetizat lacul de calciu al monoazoicului din acid *p*-nitro-anilin-*o*-sulfonic şi acetil-acet-anilida:



Similar s-au preparat lacurile de calciu pornind de la aceeaşi diazocomponentă, cu acetil-acet-*o*-toluididă, respectiv *o*-anisididă. Aceste lacuri s-au preparat prin diazotarea acidului *p*-nitro-anilin-*o*-sulfonic la 12—16°C şi cuplarea suspensiei de diazoderivat cu arilida respectivă într-un mediu apos cu carbonat de calciu pentru formarea lacului în suspensie la *p*H = 4 şi temperatura = 15°C.

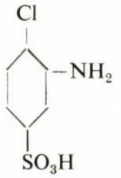
Lacurile respective se remarcă printr-o bună rezistenţă la lumină, 6, la dioctil şi la dibutilftalat, 5, şi la reactivi, cu excepţia soluţiei de NaOH. O foarte bună rezistenţă la migrare a prezentat derivatul *o*-toluididei.

Aceleaşi azocomponente cuplate cu acidul *p*-toluidin-*m*-sulfonic diazotat au dus la lacuri de calciu cu rezistenţe slabe la lumină, 3, şi la ceilalţi factori. Singur derivatul acetil-acet-*o*-toluididei:

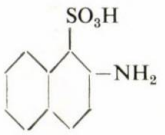


se remarcă, ca şi în cazul derivaţilor de acid *p*-nitroanilin-*o*-sulfonic, prin rezistenţe bune la reactivi, la dioctil- şi dibutilftalat, la frecare şi la migrare. Produsele s-au preparat în condiţii similare cu derivaţii acidului *p*-nitroanilin-*o*-sulfonic.

Lacuri de tip asemănător, utilizîndu-se aceleaşi azocomponente, s-au obţinut pornind de la componentele de diazotare: acidul 1-clor-2-amino-benzen-4-sulfonic:



şi acidul 2-naftil-amin-1-sulfonic:

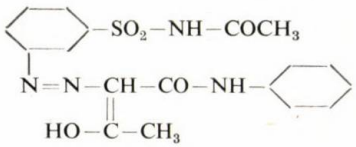


Aceste lacuri, cu rezistenţe slabe la lumină, 3, şi bune la ceilalţi agenţi, se remarcă printr-o foarte bună rezistenţă la migrare.

Lacurile menţionate s-au preparat prin metoda lăcuirii concomitent cu cuplarea. Lăcuirea ulterioară cuplării a dus la randamente scăzute, datorită faptului că lăcuirea în suspensie (monoazoicul fiind foarte puţin solubil) a avut loc cu un grad de conversie mic.

Pigmenţii monoazoici ai acestei grupe prezintă nuanţe galbene şi galben-verzui.

Un pigment monoazoic, de dată relativ recentă, conţinînd o grupă sulfonamidică, s-a sintetizat din *m*-amino-benzen-sulfon-acetamidă cuplată cu acetil-acet-*o*-anisididă:



Acest produs a avut rezistenţe bune la diverşi agenţi, rezistenţă la lumină = 6, dar, contrar indicaţiilor din literatură, a prezentat o uşoară migrare.

Derivaţi disazoici. Pigmenţii disazoici din clasa derivaţilor de acetil-acet-arilide, denumiţi « galbeni de benzidină », sînt produsele de cuplare a benzidinei sau ale derivaţilor ei *o*-disubstituiţi cu acetil-acet-arilide.

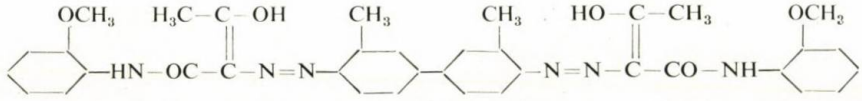
O parte din aceşti pigmenţi galbeni derivă de la *o*-diclorbenzidină; de la *o*-tolidină se obţin pigmenţi galben-roşcaţi, iar nuanţe oranj se obţin din *o*-dianisidină. Se observă deplasarea batocromă funcţie de substituenţii din diamină în ordinea clor → $-CH_3$ → $-OCH_3$.

Această serie de pigmenţi nu cuprinde nuanţe verzui şi se poate spune că, în ansamblu, ea este decalată către oranj, în raport cu pigmenţii monoazoici.

Particularitatea aceasta provine din acţiunea puternic batocromă a nucleului dublu difenilic.

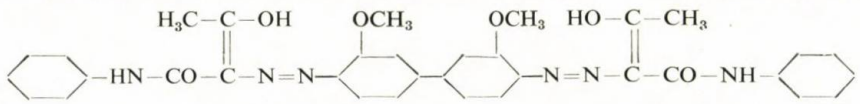
Pigmenţii galbeni sintetizaţi în laborator de tip benzidină ⇉ acetil-acet-arilide, înglobaţi în policlorură de vinil, nu prezintă interes, deoarece rezistenţele sînt în general slabe, iar rezistenţa la lumină este 3.

La cei obţinuţi din seria *o*-tolidină ⇉ acetil-acet-arilide, comportarea cea mai bună o are derivatul acetil-acet-*o*-anisididei:



care nu a migrat şi a avut în general rezistenţe bune.

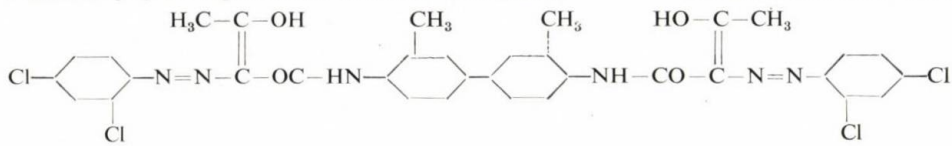
O-dianisidina tetraazotată şi cuplată cu acetil-acet-arilide a dus la pigmenţi galben-oranj cu rezistenţe mediocre, singurul acceptabil fiind derivatul acetil-acet-anilidei (C.I. 21160):



care prezintă un slab fenomen de migrare şi rezistenţa la lumină este 5.

Un alt tip de pigmenţi disazoici galbeni cu proprietăţi bune este acela al bisacetilacetobenzididelor, care se obţine prin introducerea nucleului difenilic în acetil-acet-arilidă, utilizată drept componentă de cuplare.

Astfel s-a obţinut din 2,4-dicloranilină şi bisacetil-acet-*o*-tolididă [10] un reprezentant cunoscut (C.I. 20040):



utilizat cu bune rezultate la colorarea policlorurii de vinil, polietilenei etc.

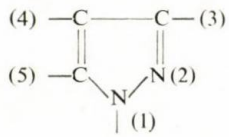
În tabela 1 se indică caracteristicile unora dintre pigmenţii sintetizaţi aparţinînd acestei clase.

În concluzie se poate observa că din această clasă de pigmenţi azoici galbeni, care formează şi astăzi obiect de cercetare şi perfecţionare datorită utilizărilor multiple, se desprind unii reprezentanţi cu proprietăţi bune pentru colorarea materialelor plastice.

2. Derivaţi ai pirazolonelor

Pigmenţii pirazolonici cuprind derivaţi monoazoici galben-roşietici şi derivaţi disazoici oranj şi roşii, ultimii, cu importanţă mai mare, sînt derivaţi de tip benzidinic.

Aceşti pigmenţi se caracterizează prin prezenţa în molecula lor a inelului pirazolonic:



iar cuplarea cu diazoderivaţii are loc la atomul de carbon din poziţia (4), adiacent grupei carbonil (forma cetonică) sau OH (forma enolică) [7].

În încercările efectuate s-au utilizat drept componentă de cuplare atît 1-fenil-3-metil-5-pirazolona cît şi 1-*p*-tolil-3-metil-5-pirazolonă.

Obiectul încercărilor autorilor l-au constituit numai pigmenţii insolubili prin natura lor, avînd proprietăţi superioare. În ceea ce priveşte derivaţii sulfonaţi, aceştia nu se pot transforma decît în lacuri pe suport; importanţa lor comercială fiind în descreştere pe plan mondial, nu au fost abordaţi.

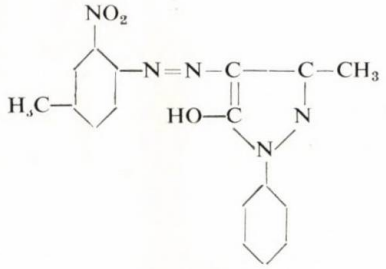
Tabela 1

Componentele pigmentului	Migrare	Frecare		Reacţii chimice:		Rezistenţe la:		Comportare la reactivi:				Rezistenţă la lumină
		uscată	umedă	H_2SO_4	NaOH	DOF	DBF	HCl 5%	NaOH 5%	NaCl 5%	benzină	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4-clor-2-nitroanilină → acetil-acet-anilidă	pronunţat	2	1–2	portocaliu	galben	2–3	2	4	–	5	5	peste 6
acid *p*-nitroanilin-*o*-sulfonic → acetil-acet-*o*-toluididă (lac Ca)	nu	4–5	3–4	portocaliu	roşu	5	5	5	1	5	5	6
acid *p*-nitroanilin-*o*-sulfonic → acetil-acet-*o*-anisididă (lac Ca)	pronunţat	3–4	2	portocaliu	roşu închis	5	5	5	1	5	5	6
acid *p*-toluidin-*m*-sulfonic → acetil-acet-*o*-anisidină (lac Ca)	pronunţat	4–5	3–4	portocaliu	galben	3	3	5	2	5	5	3
acid *p*-toluidin-*m*-sulfonic → acetil-acet-*o*-toluididă (lac Ca)	nu	4–5	4	portocaliu	galben	5	5	5	2	5	5	3
acid 1-clor-2-amino-benzen-4-sulfonic → acetil-acet-anilidă (lac Ca)	nu	4–5	5	galben	galben	5	5	galben	1–2	5	5	3
acid 1-clor-2-amino-benzen-4-sulfonic → acetil-acet-*o*-toluididă (lac Ca)	nu	4–5	4	galben	galben	5	5	galben	2	5	5	3
acid 1-clor-2-amino-benzen-4-sulfonic → acetil-acet-*o*-anisididă (lac Ca)	nu	3–4	2–3	galben	galben	5	5	galben	2	5	5	3–4
acid 2-naftil-amin-1-sulfonic → acetil-acet-anilidă (lac Ca)	nu	4–5	4	portocaliu	galben	3–4	3–4	5	3	5	5	3
acid 2-naftil-amin-1-sulfonic → acetil-acet-*o*-anisididă (lac Ca)	nu	4–5	3–4	portocaliu	galben	4	4	5	4	5	5	3
m-amino-benzen-sulfon-acet-amidă → acetil-acet-*o*-anisididă	slab	4	3–4	galben intens	galben	4	4	5	1	5	5	6
benzidină → acetil-acet-anilidă	pronunţat	4–5	4–5	roşu	portocaliu	3–4	3–4	5	4	5	5	3
benzidină → acetil-acet-*o*-toluididă	pronunţat	2–3	1	roşu	galben	4–5	4–5	5	5	5	5	3
benzidină → acetil-acet-*o*-anisididă	pronunţat	4	3	roşu	galben	4	3–4	5	5	5	5	3
o-tolidină → acetil-acet-anilidă	pronunţat	2	1–2	roşu	galben	2–3	3	5	2	5	5	3
o-tolidină → acetil-acet-*o*-toluididă	slab	4	2–3	roşu	galben	5	5	5	4	5	5	3
o-tolidină → acetil-acet-*o*-anisididă	nu	4–5	3–4	roşu	galben	3–4	4	5	5	5	5	3–4
o-dianisidină → acetil-acet-anilidă	slab	4	4	violet	portocaliu	5	4–5	5	4	5	5	5
o-dianisidină → acetil-acet-*o*-toluididă	pronunţat	4–5	4	violet	portocaliu	3–4	3–4	5	4	5	5	4
o-dianisidină → acetil-acet-*o*-anisididă	pronunţat	4–5	3	bordo	galben	2–3	2	5	5	5	5	3

Observaţie: DOF = dioctilftalat; DBF = dibutilftalat.

Derivaţi monoazoici. Din această grupă s-au sintetizat cîţiva pigmenţi utilizînd ca diazocomponente anilina, toluidina şi anisidina substituită. Diazotarea s-a făcut în general prin metoda indirectă, iar cuplarea la $pH = 7 - 8$ şi la temperaturi între 15 şi 20°C. După terminarea cuplării şi după fierbere, la *p*H slab acid la Congo, pigmenţii s-au filtrat.

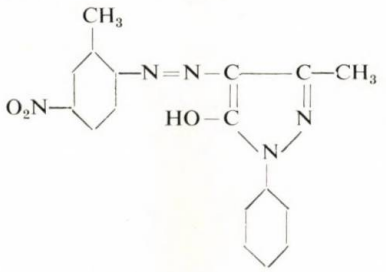
Astfel s-a sintetizat pigmentul din *m*-nitro-*p*-toluidină diazotată şi cuplată cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă (C.I. 12730):



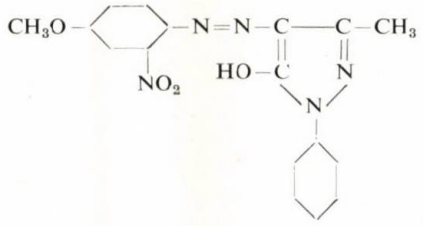
considerat ca unul dintre principalii pigmenţi monoazoici pirazolonici. Încercat pe policlorură de vinil şi pe polietilenă a dat un galben-oranj rezistent la lumină.

Aceeaşi componentă de diazotare s-a cuplat cu 1-*p*-tolil-3-metil-5-pirazolonă, pigmentul rezultat fiind galben mai intens decît precedentul, tot cu nuanţă roşiatică.

Utilizînd 1-fenil-3-metil-5-pirazolona drept componentă de cuplare s-a realizat cu *m*-nitro-*o*-toluidina un pigment cu o nuanţă galbenă ceva mai închisă:

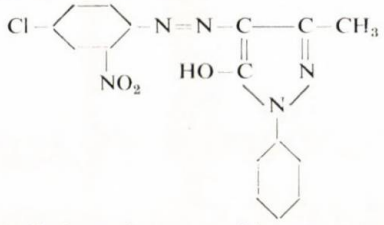


iar cu *m*-nitro-*p*-anisidină un produs care pe policlorură de vinil a dat o culoare oranj:



efectul batocromic la aceşti pigmenţi datorîndu-se prezenţei grupelor $-NO_2$, respectiv $-OCH_3$, în poziţia para faţă de grupa azo.

Tot cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă s-a obţinut, pornind de la 4-clor-2-nitro-anilină, un pigment cu nuanţă galben-brună pe policlorura de vinil:



Toţi aceşti pigmenţi monoazoici s-au caracterizat prin rezistenţe bune la reactivi, cu excepţia soluţiei de NaOH, au prezentat rezistenţe mai slabe la frecare şi plastifianţi şi o migrare destul de pronunţată, însă au avut rezistenţe foarte bune la lumină, şi anume 6.

Derivaţi disazoici. Pigmenţii pirazolonici disazoici cu nuanţe de la oranj la roşu sînt mult mai importanţi decît derivaţii monoazoici.

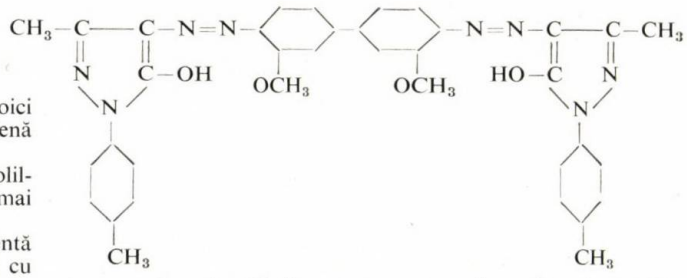
Ei se obţin din diamine difenilice tetraazotate de tip benzidinic. Datorită greutăţii moleculare ridicate, pigmenţii din această serie au rezistenţă mai bună la unii reactivi decît monoazoicii din aceeaşi clasă.

Unii dintre pigmenţii sintetizaţi au avut drept componentă de diazotare benzidina, *o*-tolidina şi *o*-dianisidina, iar ca azocomponente s-au folosit 1-fenil-3-metil-5-pirazolona şi 1-*p*-toill-3-metil-5-pirazolona.

Diazotarea s-a făcut direct la temperatura de 0—2°C, iar cuplarea la 18—20°C, la $pH = 7$.

Pigmenţii realizaţi din benzidină şi *o*-tolidină cu cele două azocomponente enunţate au dat nuanţe oranj spre roşu frumoase pe policlorură de vinil, însă utilizarea lor la materiale plastice nu pare să fie prea indicată, datorită atît fenomenului de migrare pe care îl prezintă cît şi unei slabe rezistenţe la lumină.

Pigmentul obţinut din *o*-dianisidină şi 1-*p*-tolil-3-metil-5-pirazolonă (C.I. 21205):



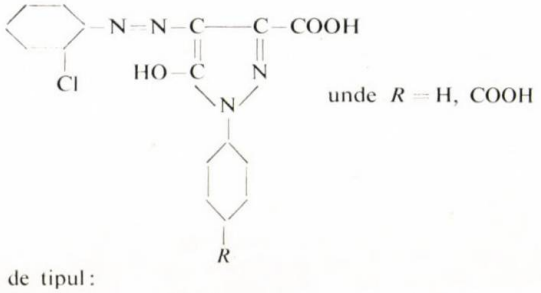
cu nuanţă roşie-gălbuie, s-a remarcat prin rezistenţă bună la reactivi şi la lumină şi comportare foarte bună la migrare. Omologul lui inferior, *o*-dianisidină $\rightrightarrows$ 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă, cu nuanţă roşie-albăstruie, s-a caracterizat printr-o comportare identică la migrare şi la ceilalţi reactivi, cu excepţia rezistenţei la lumină, care a fost numai 3.

În tabela 2 se ilustrează variaţia nuanţei pigmenţilor pirazolonici disazoici pe policlorură de vinil, funcţie de componente.

Tabela 2

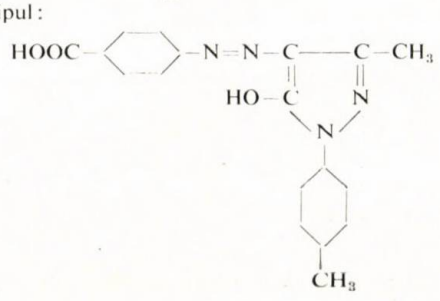
Componentă de diazotare	Componentă cuplare	Culoarea pigmentului pe PCV
benzidina	FMP	oranj
	TMP	oranj intens
o-tolidina	FMP	oranj-roşiatic
	TMP	roşu
o-dianisidina	FMP	roşu-albăstrui
	TMP	roşu-gălbui

În seria derivaţilor noi pirazolonici se cunosc pigmenţii de tip « Cromoftal», care se pot obţine prin condensarea unor amine cu acizi azocarboxilici pirazolonici de tipul:



unde $R = H$, COOH

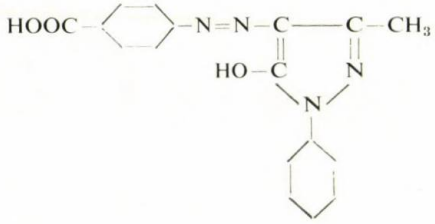
sau de tipul:



Componentele de diazotare utilizate la prepararea acizilor azocarboxilici de primul tip sînt lipsite de grupe solubilizante, aparţin seriei benzenului, iar componentele celui de-al doilea tip sînt derivaţi ai acidului 4-amino- sau 3-amino-benzoic sau 3(4)-aminofenilacetic.

În laborator s-au făcut încercări pentru prepararea acizilor azocarboxilici de tipul al doilea.

Prin cuplarea acidului 4-amino-benzoic diazotat cu 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă s-a obţinut acidul azocarboxilic, avînd structura:



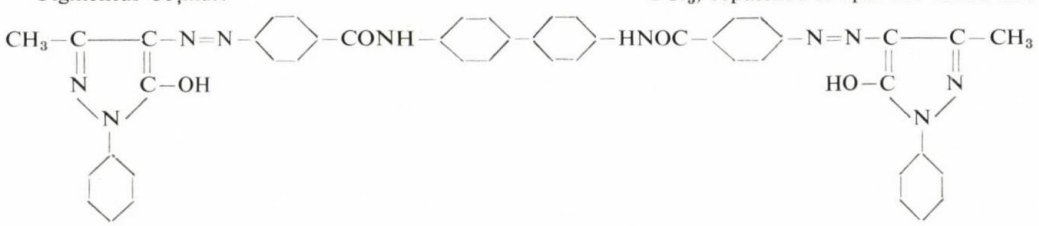
de culoare galben-portocalie.

Monoazoicul neutralizat prin spălare cu apă şi uscat la 60—70°C s-a transformat în clorură acidă prin acţiunea clorurii de tionil, la reflux moderat, asupra produsului suspendat în *o*-diclorbenzen.

Clorura acidă formată este complet solubilă în solvent, iar pentru separarea ei în stare solidă trebuie răcită soluţia la aproximativ 10°C.

S-au obţinut randamente mult prea mici pe această cale, astfel că s-a renunţat la separarea clorurii acide şi s-a făcut în continuare, în acelaşi solvent, condensarea la 130°C cu benzidină dizolvată în prealabil în *o*-diclor-benzen, amestecat cu piridină; aceasta din urmă a avut rolul de a fixa acidul clorhidric rezultat din reacţia de condensare.

Pigmentul obţinut:



a vopsit policlorura de vinil în tonuri galbene vii, iar polietilena în galben-roşiatic.

Caracteristicile unora dintre pigmenţii acestei clase, sintetizaţi în laborator, sînt prezentate în tabela 3.

Ca şi în cazul pigmenţilor derivaţi ai acetil-acet-arilidelor, se constată că în clasa derivaţilor pirazolonici există reprezentanţi care, datorită caracteristicilor pe care le prezintă, au aplicabilitate în domeniul materialelor plastice. De altfel, şi din literatura de specialitate rezultă că această clasă de pigmenţi continuă să fie în atenţia cercetătorilor.

3. **Derivaţi ai betanaftolului**

Ca azopigmenţi cu utilizare pentru colorarea materialelor plastice nu au importanţă; de-abia în ultimul timp s-au preparat derivaţi disazoici cu greutăţi moleculare mari, utilizaţi în acest scop. Pigmenţii disazoici conţin grupe sulfonamidice sau carbamidice şi sînt obţinuţi:

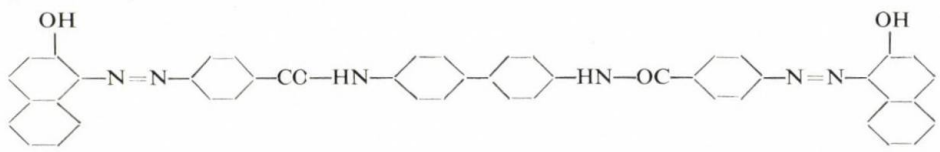
— Prin condensarea unei diamine aromatice (de exemplu benzidina) cu sulfoclorura unui colorant monoazoic obţinut prin utilizarea drept cuplantă a betanaftolului sau prin cuplarea betanaftolului cu o diamină tetraazotată care conţine grupe sulfonamidice de tip:

$$R-SO_2-NH-(CH_2)_2-NH-O_2S-R'.$$

Pigmenţii obţinuţi au nuanţe de la portocaliu la roşu-portocaliu.

— Prin condensarea clorurilor acide ale unor coloranţi monoazoici obţinuţi prin cuplarea betanaftolului cu aminoderivaţi substituiţi ai acidului benzoic, cu diferite diamine, se pot separa pigmenţi cu nuanţe de la portocaliu-galben la brun-gălbui; pigmenţii aceştia sînt cunoscuţi în tehnică sub denumirea de Cromoftali, cu utilizare la colorarea materialelor plastice.

Prepararea acestor produşi necesită, pe lîngă intermediari scumpi, şi o tehnologie mai pretenţioasă. De exemplu, la pigmenţii ce conţin grupe sulfonamidice sau carbamidice, atît obţinerea sulfoclorurilor şi a clorurilor acide cît şi condensarea acestora cu diamine au loc în mediu de solvent inert anhidru (monoclorbenzen, *o*-diclorbenzen, benzen, toluen etc.), în majoritatea cazurilor preparîndu-se separat sulfoclorura sau clorura acidă respectivă. În laborator, la sinteza pigmentului cu structura:



clorura acidă a monoazoicului betanaftol cuplat cu acid *p*-amino-benzoic diazotat s-a preparat în mediu de benzol cu PCl_5, separîndu-se apoi sub forma unei pulberi uscate; aceasta s-a condensat cu benzidină în mediu de clorbenzen. Final, în laborator s-a lucrat într-o singură fază în mediu de clorbenzen, preparîndu-se iniţial clorura acidă prin picurare de clorură de tionil, după care a urmat (fără a se separa clorura acidă formată) condensarea cu benzidină în prezenţă de cantităţi mici de piridină, care neutralizează acidul clorhidric format. S-a obţinut final un pigment roşu-portocaliu închis, nuanţa nefiind prea vie.

S-a constatat că separarea clorurii acide, precum şi calitatea monoazoicului sînt condiţii care influenţează mult puritatea nuanţei şi comportarea ulterioară a pigmentului în material plastic.

În concluzie, disazopigmenţii cu grupe carbamidice derivaţi de la betanaftol prezintă nuanţe mai puţin interesante (porto-

Tabela 3

Componentele pigmentului	Migrare	Frecare		Reacţii chimice		Rezistenţă la:		Comportare la reactivi:				Rezistenţă la lumină
		uscată	umedă	H_2SO_4	NaOH	DOF	DBF	HCl 5%	NaOH 5%	NaCl 5%	benzină	
m-nitro-*p*-toluidină → FMP	pronunţat	5	3—4	galben	portocaliu	3—4	3	5	4	5	5	6
m-nitro-*p*-toluidină → TMP	pronunţat	3—4	4	galben	portocaliu	2—3	2	5	2	5	5	6
m-nitro-*o*-toluidină → FMP	pronunţat	4	3	galben	portocaliu	2—3	3	5	2	5	5	6
m-nitro-*p*-anisidină → FMP	pronunţat	3	2—3	roşu	portocaliu	2	2	5	2	5	5	6
4-clor-2-nitro-anilină → FMP	pronunţat	1—2	2	galben-brun	portocaliu	1—2	1—2	5	2	5	5	5
benzidină → FMP	pronunţat	4	4	bordo	portocaliu	3	2—3	5	2	5	5	3—4
benzidină → TMP	pronunţat	4	3—4	bordo	roşu	2	2—3	5	5	5	5	3—4
o-tolidină → FMP	pronunţat	4—5	4—5	roşu închis	roşu	3	2—3	5	5	5	5	3
o-tolidină → TMP	pronunţat	4—5	4—5	bordo	roşu	1—2	2	5	5	5	5	3
o-dianisidină → FMP	foarte slab	4—5	4	violet	roşu	4	4—5	5	5	5	5	3
o-dianisidină → TMP	foarte slab	4—5	4—5	violet	roşu	4—5	4	5	4	5	4	peste 6
p-amino-benzoic → FMP condensat cu benzidină	slab	5	4—5	portocaliu	galben	4	3—4	5	4	5	5	6

Observaţie: FMP = 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă; TMP = 1-*p*-tolil-3-metil-5-pirazolonă.

caliu la brun), mai puţin vii faţă de pigmenţii de aceeaşi structură derivaţi de la acetil-acet-arilide, pirazolone şi betaoxinaftarilide, condiţiile de formare fiind aceleaşi.

Notă

Datele cuprinse în tabelele 1 şi 3 au fost obţinute în urma determinărilor executate de Laboratorul central coloristic al M.I.P.C. asupra pigmenţilor sintetizaţi în laborator.

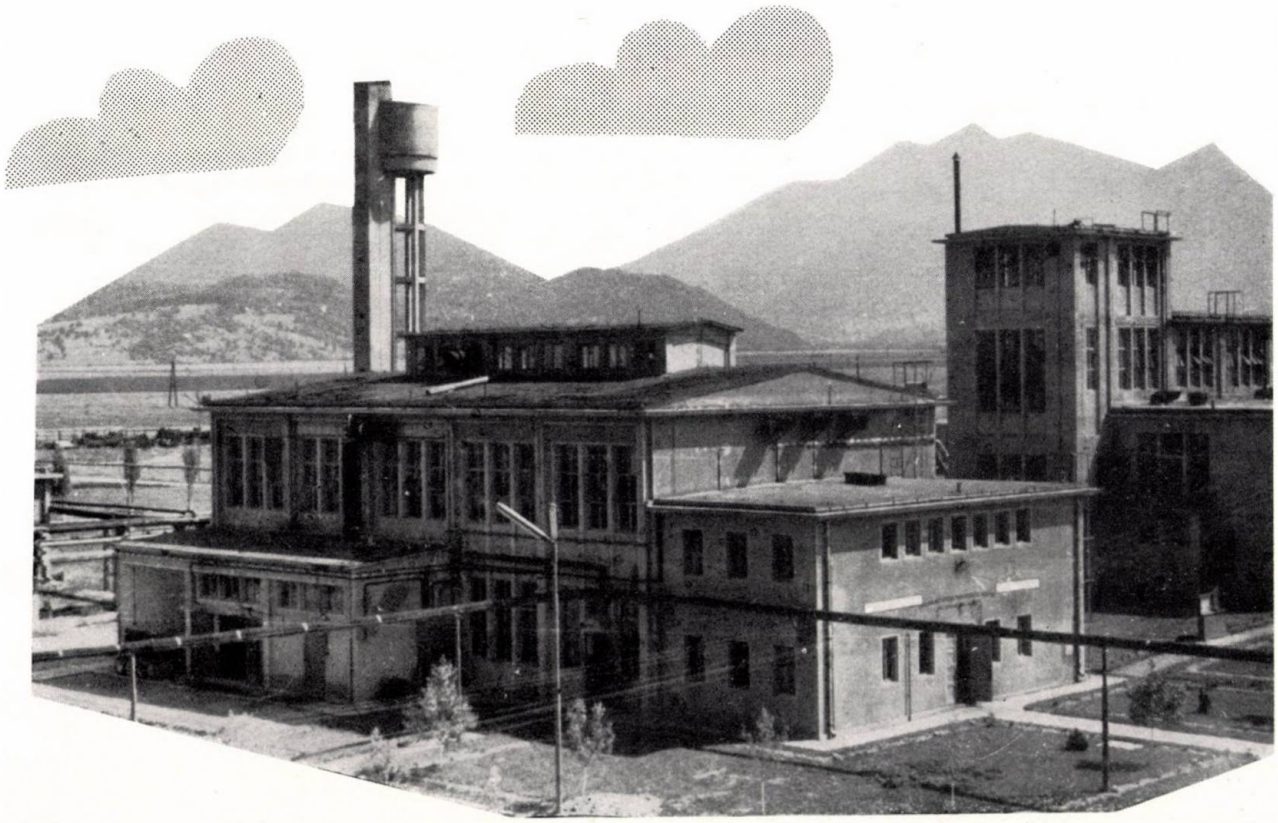
Determinările asupra comportării pigmenţilor la migrare, pe cale uscată şi umedă, şi a rezistenţei la lumină au fost efectuate asupra unor plăci din policlorură de vinil (Rovinil K W = 67) colorate cu pigmenţii respectivi. Înglobarea pigmentului în Rovinil s-a făcut de către Secţia de prelucrare a materialelor plastice din ICECHIM prin laminare pe valţ la 155—160°C, timp de menţinere 10′. Foile obţinute de pe valţ cu grosimea de 1 mm au fost apoi presate la 155—160°C la o grosime de 2 mm, şi asupra lor s-au făcut determinările. Colorarea Rovinilului s-a făcut cu 0,1% pigment finisat sub formă de pastă uleioasă obţinută prin « Flushing» cu plastifiant.

Celelalte determinări s-au executat asupra pigmenţilor ca atare uscaţi şi măcinaţi.

Rezistenţa la lumină s-a determinat la Xenotest.

Bibliografie

1. König, R. Organische Pigmente zum Anfärben von Plasten und Kautschuk. În: Plaste und Kautschuk. Heft 2/1957, p. 70.
2. Stead, D. M. Trends in Organic pigments. În: J. Oil. Colour. Chemists' Assoc., febr. 1960, p. 124.
3. Modern Plastics, Encyclopedia issue for 1961.
4. Rabate, H. şi Champetier, G. Chimie des peintures, vernis et pigments. Dunod, 1956, p. 625.
5. Belenki, E. F. şi Riskin, Y. V. Himia i tehnologhiia pigmentov, 1960, ed. III.
6. Lenoir, J. Les pigments organiques et les laques. În: Pigments, peintures et vernis, iunie 1959, p. 303.
7. Pratt, L. S. The Chemistry and Phisics of organic Pigments, New York, 1947, p. 84, 97, 104.
8. Glassman, J. Some theoretical considerations in azo-pigment Chemistry. În: Journal of the Oil and Colour Chemists' Assoc., nr. 359, mai 1950, p. 191—221.
9. Musgrave, C. Colouring of Plastics. În: Rubber Journal and International Plastics, 139, oct. 1960, nr. 16, p. 628.
10. Nikolenko, L. N. Laboratornii praktikum po promejutocinîm produktam i krasiteliam. Ed. Visşaia şkola, Moscova, 1961, p. 116.
11. Cekalin, M. A. Fabricarea coloranţilor azoici. Editura tehnică, Bucureşti, 1954, p. 250—300.



Uzinele chimice Rîşnov.

Metodica de evaluare a plastifianților pentru policlorura de vinil

Felicia Biazi și S. Kornbaum

Dintre polimerii termoplastici sintetici de foarte mare tonaj, PCV are avantajul de a putea fi prelucrată atît în produse de o rigiditate remarcabilă, cu un modul E de 35 000—40 000 kgf/cm², cît și în produse moi, flexibile, cu caracter elastomer, cu un modul E de 200—300 kgf/cm², datorită capacității sale de a încorpora cantități variabile de plastifianți.

În industria noastră prelucrătoare și producătoare de materiale termoplastice, PCV ocupă primul loc, cu o producție anuală de circa 8 000 t polimer, care, în decurs de trei ani, va atinge 40 000 t/an. Din această cantitate, aproximativ 60% este și va fi prelucrată, sub formă plastifiată, în: covoare, dale, piele artificială etc. Importanța economică a plastifianților pentru țara noastră este aproape tot atît de mare ca și cea a producției de PCV. În viitor se va mări producția plastifianților și se va lărgi gama plastifianților produși în țara noastră.

Considerații teoretice privind sistemul polimer-plastifiant

Problema cea mai importantă este compatibilitatea polimerului cu plastifiantul, adică capacitatea celor doi componenți de a forma o soluție omogenă, monofazică, stabilă, fără ca plastifiantul să manifeste tendință de separare prin exudare la răcire sau în timp.

Conceptul termodinamic al plastifierii [1, 2]

Al doilea principiu al termodinamicii enunță că orice proces fizic, chimic sau de altă natură poate avea loc numai dacă energia liberă a sistemului scade prin desfășurarea procesului.

Pentru sistemul polimer-plastifiant, expresia analitică a variației energiei libere poate fi scrisă:

$$\Delta F = RT[1n(1-\Phi) + (1-1/m)\Phi + \mu\Phi^2],$$

în care:

Φ este fracțiunea de volum a polimerului;

m — numărul de unități structurale dintr-o catenă a polimerului;

μ — parametrul termodinamic care reflectă compatibilitatea plastifiantului cu polimerul.

Parametrul μ poate fi determinat experimental și pentru un anumit sistem de polimer-plastifiant, și la o anumită temperatură valoarea lui este constantă, independentă de raportul PCV/plastifiant.

Din analiza relației ΔF rezultă, la o anumită valoare a lui μ, că variația energiei libere devine pozitivă cînd Φ scade sub o anumită valoare (conținut de plastifiant mare). Fizic, aceasta se manifestă prin exudarea plastifiantului. De asemenea, rezultă că, cu cît valoarea lui μ este mai mică sau negativă, cu atît gradul de plastifiere va fi mai mare. Această stipulare a teoriei este în concordanță cu observațiile practice; fosfații de alchil și aril sînt plastifianți foarte compatibili, dibenzil-sebacatul are o miscibilitate limitată, iar octil-lauratul nu este un plastifiant pentru PCV.

Se consideră plastifiantul drept primar dacă valoarea lui μ la temperatura de 25°C este mai mică de 0,54.

Teoria mecanismului de plastifiere [1, 3]

Termodinamica nu explică mecanismul intim al desfășurării procesului de trecere de la o stare la alta; ea nu poate oferi o imagine a legăturilor dintre componenții sistemului și deci nu poate explica proprietățile particulare care iau naștere ca urmare a încorporării plastifiantului de o anumită natură chimică și structurală. Pentru explicarea acestor fenomene există o teorie a mecanismului de plastifiere — în prezent general admisă — care este redată pe scurt în cele ce urmează, aplicată la sistemul PCV-plastifiant.

Între catenele PCV acționează forțe intermoleculare de atracție de natură dipolară, datorită grupelor polare —C—Cl repartizate și localizate de-a lungul catenelor. La încorporarea plastifiantului, moleculele de plastifiant — de asemenea polare — solvatează grupele polare —C—Cl, slăbind coeziunea intercatenară. Se deosebesc două tipuri de solvatare, redate schematic în figurile 1 și 2.

Pentru ca solvatarea să aibă loc, este necesară desfacerea legăturilor dipolare dintre catenele PCV, proces care necesită o energie de activare, adică un aport de căldură din exterior. Solvatarea decurge cu o anumită viteză, pînă la stabilirea unui echilibru de « molecule solvatante $\rightleftarrows$ molecule libere». Astfel, în sistemul plastifiant-PCV există simultan două echilibre dinamice: de « agregare $\rightleftarrows$ dezagregare» a grupelor polare —C—Cl din catenele de PCV și de « solvatare $\rightleftarrows$ desolvatare» dintre moleculele de plastifiant și grupele polare —C—Cl.

În funcție de temperatură, concentrația și natura plastifiantului, voloarea K a PCV va exista ca o fracțiune definită de grupe —C—Cl mascate de moleculele plastifiantului; această fracțiune va fi cu atît mai mare, cu cît capacitatea de solvatare a plastifiantului este mai mare.

Evaluarea plastifianților

În practica industrială, criteriile de evaluare a plastifianților sînt: proprietățile PCV plastifiate, mărirea productivității utilajului de prelucrare și considerațiile de preț de cost. Legată de aceste criterii, metodica de evaluare în laborator constă în determinarea următoarelor caracteristici:

a) Eficacitatea plastifiantului.
b) Rezistența la tracțiune și alungirea relativă la rupere.
c) Rezistența la îmbătrînire.
d) Comportarea la temperaturi joase.
e) Extractibilitatea cu agenți de spălare.
f) Ușurința de gelifiere.
g) Compatibilitatea plastifiantului cu PCV.

Determinarea acestor caracteristici prezintă interes pentru PCV plastifiată, în general, indiferent de destinația produsului finit. În cele ce urmează nu se va trata determinarea unor caracteristici speciale cerute de întrebuințarea produsului finit, ca: proprietăți electrice, de migrare etc.

Pentru ca rezultatele determinărilor să poată fi comparate între ele, trebuie respectate identitatea condițiilor de preparare a epruvetelor și utilizarea aceluiași tip de polimer și a aceleiași metode de determinare.

În continuare se redau, cu titlu de exemplificare a metodicii de evaluare a plastifianților, caracteristicile unor plastifianți epoxidați sintetizați la ICECHIM (UFS și FB) în comparație cu ale unor plastifianți epoxidați din import și ale DOF. În practica evaluării plastifianților s-a generalizat considerarea caracteristicilor PCV plastifiate cu DOF drept etalon de comparație.

Plastifianți	Denumirea prescurtată sau comercială
Di-2-etil-hexil-ftalat	DOF
Trigliceridă epoxidată	Abrac A
Alchil ester epoxidat	Abrac C
Octil stearat epoxidat	Drapex 32
Ulei de soia epoxidat	Drapex 68
Plastifiant cu destinație specială	Drapex 77
Poliester epoxidat	P 206
Trigliceridă epoxidată	UFS
Ester butilic al unor acizi grași epoxidați	FB

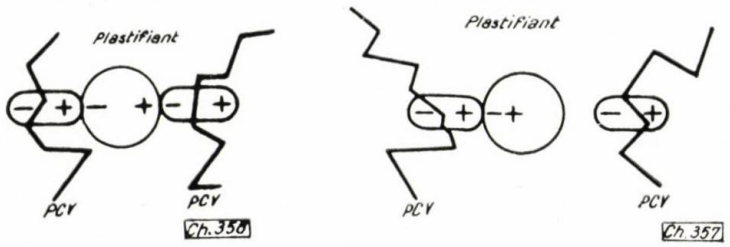


Fig. 1 și 2

a) Eficacitatea plastifiantului [1, 4]

Eficacitatea de plastifiere se evaluează prin mărimea uneia dintre următoarele caracteristici:

1. Modulul de alungire de 100% la un anumit raport de plastifiere; de obicei PCV/plastifiant = 60/40 sau 70/30.

2. Procentul de plastifiant necesar pentru obținerea unui modul de 70 kgf/cm² la o alungire de 100%.

3. Procentul de plastifiant necesar pentru a obține o duritate Shore A de 65.

Pentru determinarea caracteristicilor de la punctele *2* și *3* se procedează astfel: se determină modulul, respectiv duritatea compoundurilor cu diferite raporturi de plastifiere (75/25; 70/30; 65/35 etc.), se trasează curba « modul (duritate) — procent de plastifiant» și prin interpolare se află procentul necesar.

S-a adoptat metoda de la punctul *1*, cu un raport de plastifiere de 60/40. Deși această metodă nu oferă un tablou complet al eficacității plastifianților la diferite concentrații, așa cum este în cazul determinării conform punctelor *2* și *3*, totuși, datorită rapidității sale, este de preferat în cazurile cînd sînt de comparat mulți plastifianți cu eficacități de plastifiere destul de diferite.

Determinările s-au făcut pe epruvete de tracțiune tip ISO, viteza de tragere fiind de 100 mm/min. În aceeași experiență de încercare s-au determinat și rezistența la tracțiune la rupere și alungirea relativă la rupere.

Din figura 3 se remarcă eficacitatea foarte bună a plastifiantului FB și eficacitatea apropiată de DOF a plastifiantului UFS; Drapex 77 trebuie buchetat cu un plastifiant eficace pentru realizarea unei moliciuni convenabile, adică a unui modul scăzut.

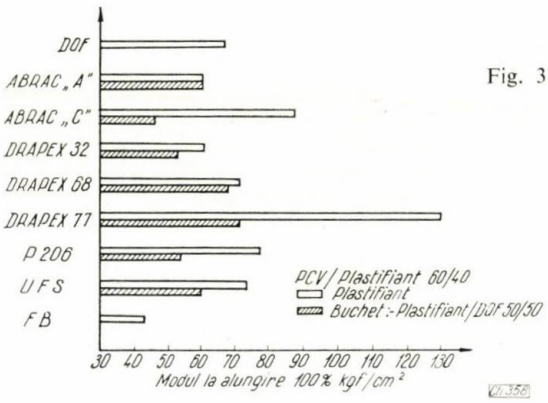


Fig. 3

Aspectul cel mai important în legătură cu eficacitatea plastifiantului este cel economic, avîndu-se în vedere prețul relativ ridicat al plastifianților în raport cu cel al PCV.

b) Rezistența la tracțiune și alungirea relativă la rupere

În figurile 4 și 5 este redată rezistența la tracțiune, respectiv alungirea relativă la rupere. Se remarcă o îmbunătățire convenabilă a alungirii prin buchetare cu DOF.

c) Rezistența la îmbătrînire

În terminologia pentru materialele plastice s-a adoptat termenul de « îmbătrînire » pentru fenomenul de diminuare a moliciunii și flexibilității în timp, datorită exclusiv volatilizării plastifiantului din produsul finit.

Există mai multe metode de determinare; se prezintă numai două, care sînt și cele mai răspîndite.

1. Expunerea unor epruvete de tip tracțiune într-o epruvetă cu circulație de aer la temperaturi de 85—105°C timp de șapte zile și determinarea variației rezistenței la tracțiune și a alungirii relative la rupere. Cu cît variațiile sînt mai mici, cu atît compoundul este mai rezistent la îmbătrînire [1].

2. Expunerea într-o etuvă termostatată la 70°C timp de 24 ore a unor epruvete în formă de disc $\Phi = 50$ mm, împachetate în cărbune activ (STAS nr. 6216-60). Se determină pierderea de plastifiant (fig. 6).

Se remarcă pierderi mari în greutate la compoundurile plastifiate cu Abrac C, respectiv FB, și volatilitatea moderată a plastifiantului UFS, comparabilă cu a DOF.

d) Comportarea la temperaturi joase

Aceasta este o caracteristică foarte importantă în evaluarea plastifianților. Metodele de determinare cele mai răspîndite sînt:

1. Metoda Clash și Berg [6, 7] al cărei principiu constă în determinarea modulului la torsiune la diferite temperaturi descrescînde. Temperatura la care modulul de torsiune atinge valoarea de aproximativ 3 000 kgf/cm² este considerată limita inferioară de temperatură la care PCV plastifiată poate fi utilizată. Este o metodă elegantă, fără distrugerea epruvetei, însă reclamă o aparatură sensibilă și complexă.

2. Metoda descrisă în STAS nr. 6129-60 și metoda ASTM D-746-52-T se aseamănă ca principiu de determinare, constînd în lovirea bruscă a unor epruvete răcite la temperaturi scăzute. Aparatura descrisă în STAS nr. 6129-60 este ușor de confecționat, iar modul de determinare este simplu și metoda destul de precisă.

e) Extractibilitatea cu agenți de spălare

Dalele de pardoseală, covoarele, articolele de confecții etc. fabricate din PCV plastifiată sînt frecvent supuse spălării; de aceea se condiționează ca extractibilitatea plastifiantului prin soluții de săpun, detergent și benzină să fie minimă.

În figurile 7 și 8 sînt redate variațiile procentuale în greutate și compoundurile plastifiate determinate după metoda recomandată de ISO [8], care constă în imersarea probei în formă de disc, în mediul de extracție, în anumite condiții standard. Mediile de extracție sînt: soluție de 1% detergent și benzină. Se remarcă la compoundul plastifiat cu UFS o foarte bună rezistență la soluție de detergent și o rezistență mediocră la benzină, la care însă rezistă bine Drapex 77 și acceptabil plastifiantul P-206.

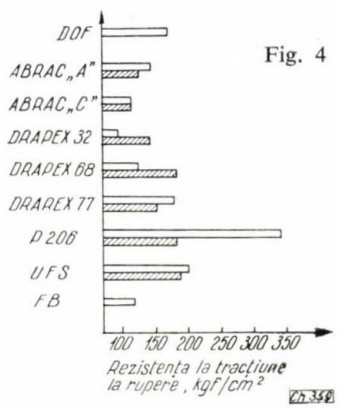


Fig. 4

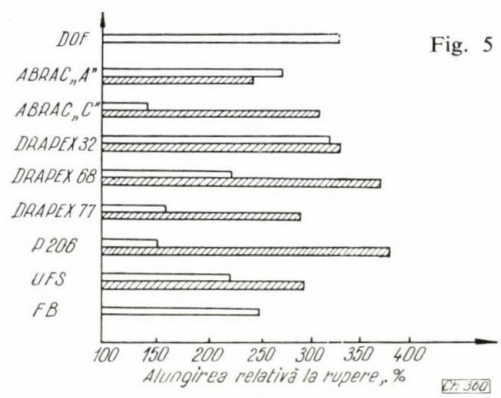


Fig. 5

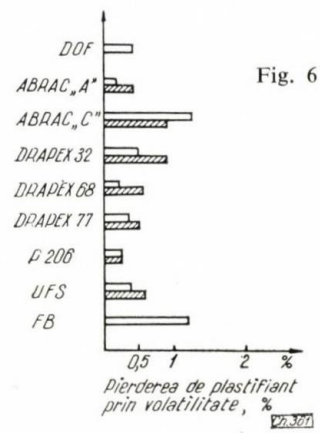


Fig. 6

f) Viteza de gelifiere

Pentru mărirea productivității aparatelor de gelifiere (valț, malaxoare, extruder, spreading etc.) este important ca viteza de gelifiere, adică viteza cu care

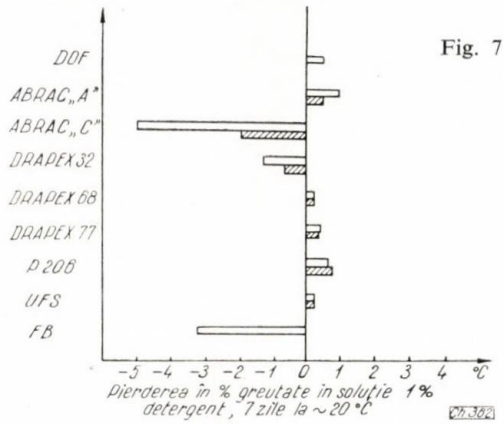


Fig. 7

moleculele de plastifiant solvatează grupele polare ale PCV, să fie cît mai mare. Procesul de gelifiere poate fi accelerat prin creșterea temperaturii, însă, datorită tendinței de degradare a PCV, temperatura de gelifiere este plafonată la aproximativ 180°C; de aceea sînt de preferat plastifianții care solvatează PCV la temperaturi moderate.

1. Plastograful « Brabender » este un aparat care determină direct viteza de gelifiere a amestecurilor PCV-plastifiant, prin înregistrarea curbei « energie consumată, funcție de timp ». Momentul gelifierii complete este prezentat de un maxim al curbei [9].

2. O metodă indirectă necesită un microscop obișnuit, cu o masă Koffler, sau mai bine un microscop tip Boetius. Metoda [10] constă în determinarea temperaturii la care nu se mai disting particulele de PCV dispersate în plastifiant. Viteza de solvatare a plastifiantului este cu atît mai mare, cu cît temperatura de dizolvare este mai scăzută (tabela 2).

g) Compatibilitatea plastifiantului cu PCV

Se știe că peste un anumit raport de plastifiere plastifianții primari au tendință de a exuda. Este adevărat că apariția exudării nu este atît de evidentă ca în cazul plastifianților secundari; de multe ori apare după cîteva luni, însă fenomenul este după aceea tot atît de supărător.

Metoda *1*, cea mai răspîndită de determinare accelerată a tendinței la exudare, este expunerea

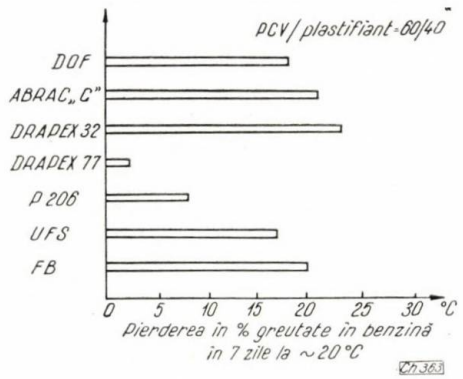


Fig. 8

probelor la temperatura de 60°C și umiditatea relativă de 100%. La unii plastifianți exudarea apare abia după cîteva săptămîni; de aceea metoda nu este satisfăcătoare.

Tabela 1

TEMPERATURA DE CASANȚĂ A UNOR PLASTIFIANȚI DETERMINATĂ PRIN METODA STAS 6129–60

Felul plastifiantului	Temperatura de casanță, °C	
	Raport PCV/plastifiant	
	77/23	60/40
DOF	−16	<−30
Abrac A	− 2	<−30
Abrac C	—	<−30
Drapex 32	−30	<−30
Drapex 68	− 4	<−30
Drapex 77	+11	−13
P-206	—	−30
UFS	− 2	<−30
FB	−20	<−30

Tabela 2

TEMPERATURA DE DIZOLVARE A UNOR PLASTIFIANȚI
POLIMER: PCV–S, VAL. $K = 69$

Felul plastifiantului	Temperatura de dizolvare, °C
DOF	125
Abrac A	126
Drapex 32	139
Drapex 68	131
Drapex 77	127
P-206	123
UFS	128
Dibutilftalat	115
Dioctilsebacat	136
Cereclor-42	167

Pe baza unor observații experimentale se propune aplicarea unei metode noi, rapide, prin care să se

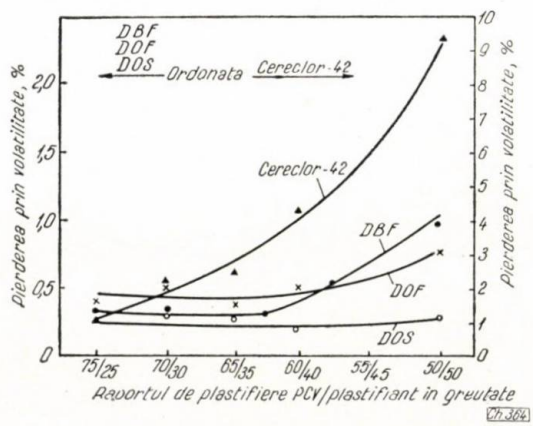


Fig. 9

poată determina, pe o cale indirectă, concentrația limitei de compatibilitate a plastifiantului cu PCV.

Metoda constă în determinarea pierderilor de plastifiant prin volatilitate (STAS nr. 6216-60) a compoundurilor cu diferite raporturi de plastifiere, în baza cărora se trasează curba « pierdere de plastifiant — raport de plastifiere ». Asemenea curbe sînt redate în figura 9 pentru DOF, DOS, DBF (dibutilftalat) și Cereclor-42 (parafină clorurată conținînd 42% clor).

Se remarcă că la plastifianții primari DOF, DOS și DBF, pînă la un anumit raport de plastifiere, pierderile de plastifiant sînt constante, indiferent de concentrația de plastifiant în compound (porțiunea orizontală a curbei). La depășirea unei anumite concentrații critice (la DBF ~ 63/37; la DOF ~ 60/40), pierderile prin volatilitate încep să crească și depind de raportul de plastifiere.

La Cereclor-42 însă, care este un plastifiant secundar, pierderile depind de concentrație chiar la raporturi de plastifiere scăzute și sînt foarte mari.

S-a admis că concentrația care corespunde inflexiunii curbei este concentrația limitei de compatibilitate.

Baza teoretică a metodei de determinare a limitei de compatibilitate pornește de la următoarele considerații:

1. Existența unei fracțiuni de plastifiant care nu participă la solvatarea PCV [11].

2. Atît apariția plastifiantului la suprafața materialului (exudarea) cît și pierderea de plastifiant prin volatilitate sînt precedate de procesul de difuzie a moleculelor de plastifiant din interiorul masei spre suprafață.

3. Viteza procesului de difuzie, conform legii Fick, depinde de gradientul de concentrație.

Fracțiunea de plastifiant care participă la solvatare depinde de echilibrele dinamice « agregare $\rightleftarrows$ dezagregare » și « solvatare $\rightleftarrows$ desolvatare », arătate anterior. Pentru un plastifiant dat, atît timp cît cantitatea de plastifiant nu este mai mare decît cea necesară pentru a solvata grupele polare —C—Cl disponibile solvatării, fracțiunea de echilibru care nu participă la solvatare este foarte mică și aproape aceeași, indiferent de cantitatea de plastifiant. Cînd cantitatea de plastifiant din sistem este suficientă pentru solvatarea tuturor grupelor polare —C—Cl disponibile solvatării, orice adaos suplimentar de plastifiant mărește fracțiunea neparticipantă la solvatare.

Este ușor de înțeles că la procesul de difuzie nu participă decît moleculele aparținînd fracțiunii neparticipante la solvatare, și astfel apare clar de ce, pînă la concentrația limitei de compatibilitate, pierderile prin volatilitate au o valoare practic constantă, iar la depășirea acestei concentrații pierderile prin volatilitate cresc cu creșterea concentrației de plastifiant.

Deoarece și exudarea plastifiantului are loc printr-un proces de difuzie și, în consecință, depinde de aceiași factori ca pierderea prin volatilitate, se consideră că prin metoda descrisă se poate prevedea dacă la un anumit raport de plastifiere plastifiantul va exuda sau nu.

Bibliografie

1. Doolitle, A. C.: The Tehnology of Solvents and Plasticizers, Ed. Chappman Hall, 1954.
2. Pasedouett, A. În: Pensés Plastiques, nr. 11, noiem. 1960, p. 23; nr. 12, dec. 1960, p. 7.
3. Jurkov, V. și Lerman, A. În: Jurn. Acad. Sci. U.R.S.S., 1945, p. 47, 106 și 475.
4. Lever, A. E., Rhys, J. The Properties and Testing of Plastics Materials, Ed. Temple Press, 1957.
5. Brit. Stand., nr. 2612 și G. 117.
6. Clash, A. și Berg, E. În: Ind. Eng. Chem. **34**, 1942, p. 1218.
7. Brit. Stand nr. 2571.
8. Rec. ISO TC/61 WGG.
9. Prospect Plastograf « Brabender »
10. Rysavy, K. În: Kunsts:offe, **12**, nr. 12, dec. 1957, p. 686.
11. Thinius, K. și Schröder, E. În: Kunststoffe, **47**, nr. 4, ap. 1957 p. 183.

Fabrica de antibiotice — Iași.

Th. Săveanu, I. Ibănescu și Mariana Vasiliu

ASUPRA NUMĂRULUI Re CRITIC ÎN CURGEREA PELICULARĂ

Studiul regimului curgerii peliculare a constituit obiectul unui număr însemnat de lucrări [1, 2]. O mare atenție s-a dat stabilirii valorii numărului Re critic la care curgerea devine turbulentă.

În literatură sînt date valori ale numărului Re critic cuprinse între 1 000 și 2 300 [1].

Curgerea peliculară este frecvent folosită în studiul proceselor de transfer de masă și de căldură și, de asemenea, se întîlnește în multe procese industriale, ca: absorbitoare de suprafață și cu umplutură, condensatoare de suprafață, evaporatoare peliculare, răcitoare peliculare etc.

Viteza proceselor în curgerea peliculară depinde în mare măsură de regimul de curgere al peliculei. Viteza proceselor crește mult cînd regimul de curgere al peliculei este turbulent.

Scopul lucrării de față este în primul rînd de a preciza valoarea numărului Re critic, de trecere de la regimul de curgere cu valuri la regimul de curgere turbulent, și în al doilea rînd de a găsi posibilitatea micșorării valorii numărului Re critic, adică de intensificare a proceselor de transfer de căldură și de masă, printr-o turbulență mai ridicată la numere Re mai mici.

Lucrări anterioare

Menționăm că nu există lucrări anterioare privind micșorarea valorii numărului Re critic.

Determinarea valorii numărului Re critic s-a făcut în general prin măsurarea grosimii filmului pe fotografii [3], conductometric, prin drenare și cu izotopi.

Reprezentînd grafic grosimea filmului funcție de Re în coordonate logaritmice, se obțin două drepte cu pante diferite. Valoarea lui Re corespunzătoare intersecției dreptelor s-a admis că este Re critic, adică trecerea de la curgerea cu valuri la curgerea turbulentă a peliculei.

În literatură [1, 2] sînt prezentate erorile care au putut interveni în determinarea numărului Re critic.

Determinarea grosimii filmului pe fotografii a fost criticată prin faptul că fotografiile s-au făcut pe tuburi (rotunde), adică fotografiile nu redau fidel grosimea reală a filmului [4].

Metoda de determinare a grosimii filmului prin drenare a fost mult folosită. Metoda drenării constă în determinarea prin măsurare a cantității de lichid aflate în pelicula din aparat (holdup) prin întreru-

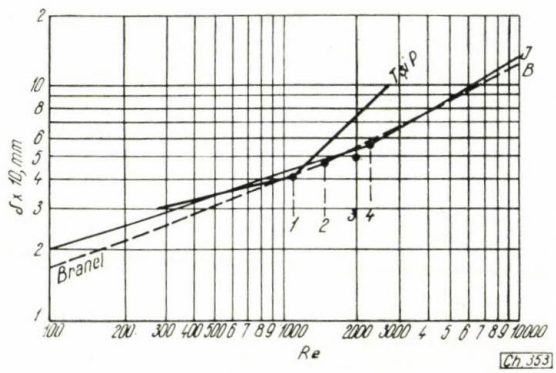


Fig. 1. Grosimea δ a filmului funcție de Re.
Valorile Re critic: *1*— 1 160 [2]; *2*— 1 600 [3, 5]; *3*— 2 000 (Fellah, Hunter și Nash [2]); *4*— 2 300 [1].

perea bruscă a alimentării. În unele determinări nu s-a ținut seamă de cantitatea de lichid aflată peste nivelul tubului prin care curgea pelicula de lichid. Acest fapt a dus la valori mai mari decît cele reale ale lui Re critic.

La metoda cu izotopi nu s-a obținut în grafic punctul caracteristic care să permită determinarea numărului Re critic.

Altă metodă de determinare a numărului Re critic este folosirea coeficientului ρ de rezistență în curgere [1, 5]; Brauer [5] a găsit prin această metodă $Re_{cr} = 1\,600$.

Jivaikin [1] ajunge într-un articol cuprinzător la concluzia că Re critic are valoarea 2 300. El a folosit datele mai multor cercetători și date experimentale proprii.

În figura 1 sînt date patru valori ale numărului Re critic obținute de unii cercetători. Din figura 1 rezultă că determinarea punctului critic din variația pantei dreptelor ce reprezintă grosimea δ a filmului funcție de Re este în mare măsură aproximativă, ținîndu-se seamă că reprezentarea este în coordonate logaritmice.

Autorii prezentei lucrări propun determinarea valorii numărului Re critic folosindu-se transferul de masă, și anume absorbția de CO_2 pur în apă. Valorile coeficientului k_{tr} de absorbție a bioxidului de carbon în apă s-au reprezentat grafic funcție de Re în coordonate liniare. Valoarea numărului Re critic este pusă în evidență de schimbarea bruscă a alurii curbei.

Folosirea transferului de masă pentru determinarea numărului Re critic prezintă următoarele avantaje:

— Folosește fenomenul de difuzie, care pune în evidență fenomenele interne din pelicula de lichid și prezintă o creștere bruscă la apariția turbulenței datorită difuziei convective, mult mai intensă decît difuzia moleculară.

— În timpul transferului de masă, temperatura lichidului rămîne practic constantă la absorbția de CO_2 în apă, dacă se ia măsura de a satura bioxidul de carbon cu vapori de apă.

— Lucrîndu-se cu CO_2 pur, în curgerea la viteză mică, s-au eliminat influența fazei gazoase asupra celei lichide și rezistența la transfer a fazei gazoase.

— Sensibilitatea metodei este suficient de mare și condițiile de experimentare sînt comode. Rezultatele sînt perfect reproductibile.

Partea experimentală

Instalația folosită pentru absorbția bioxidului de carbon în apă este similară cu aceea descrisă într-o lucrare anterioară [6].

Rezultatele experimentale sînt redate în figura 2.

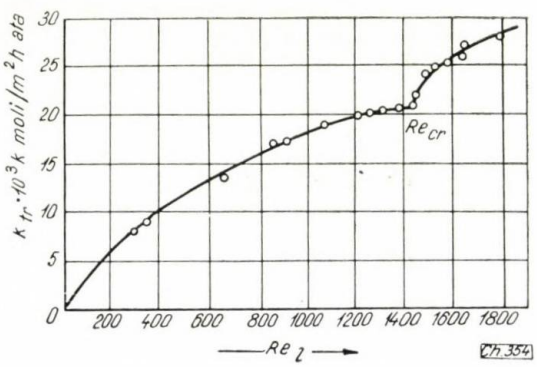


Fig. 2. Coeficientul k_{tr} de absorbție a CO_2 în apă funcție de Re lichid.

Din figura 2 rezultă că valoarea numărului Re critic este de 1 450.

La această valoare schimbarea alurii curbei este bruscă și evidentă, ceea ce confirmă schimbarea regimului de curgere de la curgerea cu valuri la curgerea turbulentă.

Valoarea obținută de autori se apropie de valorile mai multor cercetători. În tabela 1 se prezintă datele pentru Re critic luate din lucrarea lui Jivaikin [1], în care s-a inclus și valoarea obținută de autori.

Tabela 1

Autorii	Anul	Re
L. Hopf	1910	1 000—1 200
A. Dukler și C. Bergelin	1952	1 080
E. Schmidt, W. Schurig și W. Sellschopp	1930	1 120—1 720
W. Thomas și S. Portalski	1958	1 160
E. Emmert și R. Pigford	1954	1 200
U. Grigull	1942	1 300
C. Monrad și W. Balder	1930	1 400
T. Săveanu, I. Ibănescu și M. Vasiliu	1962	1 450
S. Kutateladze	1939	1 500
H. Brauer	1958	1 600
C. G. Kirkbride	1934	2 000
R. Fellah, T. Hunter și A. Nash	1943	2 000
C. M. Cooper, T. E. Drew și W. H. Mc Adams	1934	2 100
W. Brötz	1954	2 300
L. Ia. Jivaikin și B. V. Volgin	1961	2 300

Jivaikin admite că rugozitatea materialului care constituie peretele solid pe care curge lichidul are o mare influență asupra numărului Re critic.

Într-o lucrare anterioară [7] s-a demonstrat experimental că natura materialului și rugozitatea din prelucrare nu au o influență sensibilă asupra transferului de masă.

Într-o altă lucrare [6] s-a demonstrat experimental că o rugozitate artificială de 0,24 mm duce la o creștere a transferului de masă de 22% la $Re_{gaz} = 1\,400$.

Din literatura de specialitate rezultă că pentru obținerea valorii numărului Re critic s-au efectuat experimentări cu țevi de sticlă sau de metal cu perete neted, la care rugozitatea din prelucrare este foarte mică.

Din cele de mai sus rezultă că rugozitatea din prelucrare nu a avut influență în determinarea valorii numărului Re critic, așa cum afirmă J i v a i k i n.

★

În partea a doua a lucrării s-a cercetat posibilitatea micșorării valorii numărului Re critic.

Considerațiile teoretice care au dus la abordarea acestui studiu sînt următoarele:

În domeniul curgerii peliculare cu valuri se admitea o variație progresivă a caracterului curgerii lichidului de la curgerea laminară fără valuri la curgerea turbulentă.

Ulterior s-a constatat că la $Re_l = 900 - 1\,100$, în pelicula de lichid caracterul curgerii capătă o nouă proprietate, și anume starea de mișcare a lichidului se schimbă, mișcarea devine mai labilă, ceea ce a făcut ca T h o m a s și P o r t a l s k i [2] să considere că la acest Re începe turbulența. Acești autori au găsit valoarea numărului $Re = 900-1\,000$ la care începe labilitatea curgerii cu valuri.

Ei au folosit ca metodă de studiu măsurarea căderii de presiune la sistemul bifazic apă-aer în curgere peliculară în contracurent.

Starea de mișcare a lichidului la această valoare a lui Re nu poate fi considerată limita de separare între regimul de curgere laminar cu valuri și regimul de curgere turbulent, deoarece prezența celei de-a doua faze influențează curgerea fazei lichide.

Autorii consideră că la această valoare a numărului Re începe să se schimbe progresiv raportul forțelor existente în curgerea peliculară de lichid, fapt care rezultă deocamdată din studiul variației raportului $\frac{v_{interfață}}{v_{medie}}$, a vitezelor din lichid, a creșterii pînă la o anumită valoare a grosimii δ a valurilor, ambele funcții de Re lichid [5], și din studiul făcut de W i l k e privind grosimea stratului în care se manifestă influența amestecării datorită valurilor [8].

Nu s-a determinat încă cantitativ variația forțelor existente în lichid funcție de Re. Se poate admite că acest raport suferă o variație esențială la Re critic, pe care autorii l-au găsit 1 450.

Din cele expuse rezultă că trebuie asigurată o anumită grosime a peliculei de lichid pentru apariția turbulenței.

Introducerea în pelicula de lichid a rugozității artificiale, așezată la distanța lungimii de undă caracteristică lichidului, are ca efect îngroșarea filmului de lichid [6], ceea ce dă posibilitatea apariției turbulenței într-o zonă mai mică sau mai mare în jurul rugozității funcție de Re lichid.

Din experiențe cu transfer de masă s-a constatat că în aceste condiții valoarea numărului Re critic s-a micșorat de la 1 450 la 1 150, la care se observă o creștere bruscă a coeficientului de transfer de masă.

Metoda cu transfer de masă folosită la experimentare este mai bună decît metoda prin măsurarea căderii de presiune folosită de T h o m a s și P o r t a l s k i, întrucît se elimină complet influența fazei gazoase asupra celei lichide și se bazează pe fenomene de ordin molecular, și nu de ordin microcinetic.

Pentru stabilirea scăderii numărului Re critic în prezența rugozității s-au făcut încercări de absorbție de CO_2 pur în apă. Apa curgea sub formă de peliculă pe un tub de sticlă și în contracurent trecea CO_2 pur la $Re \approx 200$. În aceste condiții gazul nu influența fenomenele din pelicula de lichid și s-a eliminat complet rezistența la absorbție din faza gazoasă.

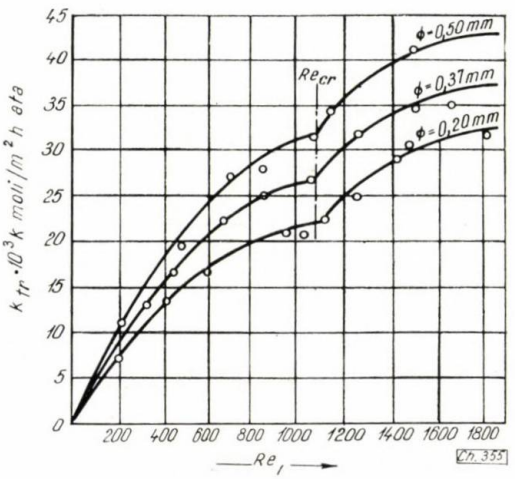


Fig. 3. Variația coeficientului de transfer k_{tr} funcție de Re_l, la diverse valori ale rugozității.

Datele obținute sînt reprezentate în figura 3. Din figura 3 rezultă clar că în prezența rugozității valoarea numărului Re critic scade de la 1 450 la 1 150 pentru o rugozitate de 0,2 mm și are tendință de scădere cu creșterea rugozității.

Acest fapt confirmă că la $Re = 1\,150$ starea de mișcare a lichidului este mai labilă, iar rugozitatea contribuie la declanșarea turbulenței. Aceasta se explică prin îngroșarea peliculei de lichid, care permite apariția mișcării haotice a particulelor de lichid ce constituie turbulența.

Faptul că T h o m a s și P o r t a l s k i au găsit că punctul de labilizare apare la același Re lichid în metoda cu măsurarea căderii de presiune, indiferent de debitul de gaz, este confirmat și de încercările autorilor de transfer de masă, în care punctul de labilizare rămîne, de asemenea, aproximativ constant cu creșterea rugozității.

Micșorarea numărului Re critic are importanță în procesele de transfer de căldură și de masă pentru

că permite intensificarea lor pe de o parte, iar pe de altă parte duce la micșorarea debitului de lichid în operațiile industriale în care această micșorare este importantă.

Concluzii

În această lucrare s-a determinat valoarea numărului Re critic la curgerea peliculară pe un perete neted utilizîndu-se transferul de masă. S-a găsit valoarea lui Re critic de 1 450, care se apropie de valorile găsite de alți autori.

În continuare s-a elaborat o metodă de micșorare a numărului Re critic, folosindu-se rugozitatea artificială așezată la lungimea de undă a valurilor lichidului.

Valoarea noului Re critic micșorat s-a găsit în jur de 1 150, crescînd ușor cu mărimea rugozității.

Micșorarea numărului Re critic are importanță practică pentru că intensifică transferul de căldură și de masă prin creare de turbulență, ceea ce este necesar acolo unde procesele impun o mișcare a debitului de lichid.

Bibliografie

1. Jivaikin, Ia. și Volgin, B. V. În: J.P.H. **34**, nr. 6, iun. 1961, p. 1 236–1 243.
2. Thomas, W. J. și Portalski, St. În: I.E.C. **50**, nr. 7, iul. 1958, p. 1 081–1 088.
3. Brauer, H. Strömung und Wärmeübergang bei Rieselfilmen. În: VDI-Forschungsheft 457, Düsseldorf, 1956.
4. Portalski, St. În: Trans. Inst. Chem. Eng. **38**, nr. 6, iun. 1960, p. 344–345.
5. Brauer, H. În: Chemie Ing. Techn., nr. 2, febr. 1958, p. 75–84.
6. Săveanu, T., Ibănescu, I. și Vasiliu, M. În: Studii și cercetări științifice, Chimie, Acad. R.P.R., filiala Iași, **21**, nr. 1, ian. 1960, p. 149–157.
7. Ibidem, p. 139–148.
8. Wilke, W. În: Chemie Ing. Techn. **33**, nr. 3, mart. 1961, p. 149.

Laboratorul de operații și aparate — Institutul politehnic-Iași

Condițiile optime de separare într-o coloană de termodifuzie cu fir cald. Aplicație la izotopii azotului

Gh. Văsaru

1. Una dintre problemele importante în separările de izotopi prin termodifuzie o constituie stabilirea condițiilor de optim într-o coloană de separare.

Teoria coloanelor elaborată de Furry și Jones [1] este destul de greoaie la aplicarea în practică, datorită volumului mare de calcule ce trebuie efectuate. În schimb, rezultatele tratării matematice cantitative obținute de Jensen [2, 3] sînt în cîteva cazuri mult mai adecvate, datorită simplității lor.

Pentru a ușura aplicabilitatea acestor rezultate la proiectarea coloanelor de termodifuzie cu fir cald, ele se vor prezenta sub o formă nouă, care va permite o reducere substanțială a operațiilor de calcul, precum și determinarea rapidă pe cale grafică a condițiilor de optim.

Un exemplu va ilustra acest lucru în cazul izotopilor azotului.

2. Ecuația de transport pentru o coloană de termodifuzie scrisă în notația lui Jensen se prezintă sub forma:

$$\tau = \tau_0 \left\{ c(1-c) - l_0 \frac{dc}{dz} \right\}, \qquad (1)$$

în care:

τ este cantitatea de izotop greu ce se deplasează în coloană, pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp;

τ_0 — factorul de transport;

c, $1-c$ — concentrația în fracții molare a izotopului greu, respectiv a celui ușor;

l_0 — lungimea caracteristică de separare;

$\frac{dc}{dz}$ — gradientul de concentrație vertical din coloană.

Deoarece la începutul separării $\frac{dc}{dz} = 0$, relația (1) devine:

$$\tau = \tau_0 c(1 - c), \tag{2}$$

în care τ reprezintă de această dată transportul inițial în coloană. Cu creșterea separării crește și gradientul de concentrație pe verticală, $\frac{dc}{dz}$, iar τ scade și devine nul la atingerea stării staționare. În acest caz, separarea obținută este maximă, iar ecuația (1) se scrie:

$$c(1 - c) - l_0 \frac{dc}{dz} = 0. \tag{3}$$

Integrarea acestei ecuații cu condițiile la limită $c = c(0)$ pentru $z = 0$ și $c = c(Z)$ pentru $z = Z$ (Z — lungimea coloanei de separare) duce la soluția:

$$\frac{c(Z)}{1 - c(Z)} = \frac{c(0)}{1 - c(0)} e^{\frac{z}{l_0}}, \tag{4}$$

sau:

$$q = \frac{c(Z)}{1 - c(Z)} \quad \frac{1 - c(0)}{c(0)} = e^{\frac{z}{l_0}}, \tag{4 a}$$

care nu reprezintă altceva decît factorul de separare al coloanei. Îmbogățirea în coloană se face exponențial.

Semnificația lui l_0 reiese clar din relația (4 a): ea reprezintă lungimea de coloană în care se realizează factorul de separare e (pentru $Z = l_0$, $q = e$).

3. Expresiile explicite pentru τ_0 și l_0 obținute din dezvoltarea matematică a teoriei date de J e n s e n sînt următoarele:

$$\tau_0 = 2\pi R \frac{0{,}67}{\ln \frac{R}{r}} \frac{\ln \frac{R}{r} - 2}{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88} \rho D\alpha \frac{\Delta T}{\overline{T}} \left(\frac{R}{R_0}\right)^3, \text{ g/s} \tag{5}$$

$$l_0 = \ln \frac{R}{r} \frac{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88}{\ln \frac{R}{r} - 2} \frac{0{,}373}{\alpha} \frac{R_0 \overline{T}}{\Delta T} \left[\left(\frac{R}{R_0}\right)^4 + 2\left(\frac{R_0}{R}\right)^2\right], \text{ cm}, \tag{6}$$

în care:

$$R_0 = 5{,}57 \sqrt[3]{\ln \frac{R}{r} \frac{\ln \frac{R}{r} - 1}{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88} \frac{\eta D \overline{T}}{g \rho \Delta T}}, \text{ cm} \tag{7}$$

reprezintă așa-numita rază caracteristică a coloanei, adică raza coloanei de separare pentru care lungimea ei este minimă.

În relațiile (5), (6) și (7) s-au notat prin:

R — raza coloanei, cm;
r — raza firului cald, cm;
ρ — densitatea gazului, g/cm^3;
η — viscozitatea, g.cm^{-1}.s^{-1};
$D = f\frac{\eta}{\rho} = 1{,}35\frac{\eta}{\rho}$ — coeficientul de difuzie, cm^2.s^{-1};
α — constanta de termodifuzie;
$\Delta T = T_1 - T_2$;
T_1 — temperatura firului cald, °K;
T_2 — temperatura peretelui rece al coloanei, °K;
$\overline{T}$ — temperatura medie a gazului în coloană, °K.

Raza optimă a coloanei nu este egală cu R_0, ci cu 1,12 R_0 ($R_0 = 0{,}89\ R$), după cum reiese ușor prin diferențierea lui l_0 în raport cu R_0 [4].

Atunci presiunea optimă de lucru pentru o coloană cu fir cald este:

$$p_0 = \frac{\eta G \overline{T}}{M} \sqrt{\left(\frac{5{,}57}{0{,}89\,R}\right)^3 \frac{f\overline{T}}{g\Delta T} \ln \frac{R}{r} \frac{\ln \frac{R}{r} - 1}{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88}}, \text{ at}, \tag{8}$$

în care:

M este greutatea moleculară;
G — constanta gazelor (82,04 cm^3.at/mol);
g — accelerația gravitațională;
f — factorul de proporționalitate în coeficientul de difuzie.

Din examinarea expresiilor date pentru τ_0, l_0, R_0 și p_0, ce stabilesc condițiile de optim pentru o coloană de termodifuzie cu fir cald, reiese că o parte din parametrii acestora sînt reprezentați de dimensiunile geometrice ale coloanei (R, r), iar o altă parte de parametrii specifici amestecului gazos (η, ρ, D, α) și de temperatură.

Notăm cu:

$$a = \frac{0{,}67}{\ln \frac{R}{r}} \frac{\ln \frac{R}{r} - 2}{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88} \tag{9}$$

$$b = 5{,}57 \sqrt[3]{\ln \frac{R}{r} \frac{\ln \frac{R}{r} - 1}{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88}} \tag{10}$$

$$d = \ln \frac{R}{r} \frac{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88}{\ln \frac{R}{r} - 2} \tag{11}$$

și

$$h = \sqrt{\ln \frac{R}{r} \frac{\ln \frac{R}{r} - 1}{\ln \frac{R}{r} - 1{,}88}} \tag{12}$$

expresiile ce depind exclusiv de dimensiunile geometrice ale coloanei — constante pentru o coloană dată — pentru orice amestec gazos căruia i se poate aplica această teorie.

Relațiile (5) — (8) se pot scrie sub forma:

$$\tau_0 = 2\pi Ra D\alpha \frac{\Delta T}{\overline{T}}\left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \tag{13}$$

$$R_0 = b\sqrt{\frac{\eta D\overline{T}}{g\rho\Delta T}} \tag{14}$$

$$l_0 = \frac{0{,}373}{\alpha}\frac{R_0\overline{T}d}{\Delta T}\left[\left(\frac{R}{R_0}\right)^4 + 2\left(\frac{R_0}{R}\right)^2\right] \tag{15}$$

și

$$p_0 = \frac{\eta G\overline{T}h}{M}\sqrt{\left(\frac{5{,}57}{0{,}89\,R}\right)^3\frac{f\overline{T}}{g\Delta T}} \tag{16}$$

Calcularea constantelor a, b, d, h și tabelarea lor vor permite determinarea cu mai multă ușurință a condițiilor de optim exprimate prin relațiile (13)—(16).

Calculul numeric s-a făcut pentru $10 \leqslant \frac{R}{r} \leqslant 95$ și $r = 0{,}015$ cm; 0,02 cm și 0,03 cm, valorile obținute fiind grupate în tabela 1. Ele vor servi la determinarea condițiilor de optim pentru separarea izotopilor azotului.

Aplicație la îmbogățirea în specia moleculară $^{14}N^{15}N$

După cum se știe, azotul natural este compus dintr-un amestec cvasibinar de izotopi ce conține speciile moleculare $^{14}N_2$, $^{14}N^{15}N$ și $^{15}N_2$. Abundențele naturale ale acestor specii moleculare sînt: $^{14}N_2$—99,24%, $^{14}N^{15}N$—0,76% și $^{15}N_2$—0,0014% [5]. Se vede deci că izotopul greu al azotului ^{15}N se găsește într-o cantitate neglijabilă sub formă de ^{15}N, cantitatea cea mai mare găsindu-se în compoziția speciei $^{14}N^{15}N$ (0,38%).

Tabela 1

$\frac{R}{r}$	R, cm			a	b	d	h	R_0, cm
	$r=0{,}015$	$r=0{,}02$	$r=0{,}03$					
10	0,150	0,200	0,300	0,2083	10,7044	3,2157	2,6641	0,446
16,66	0,249	0,333	0,499	0,2075	9,8121	3,2282	2,3382	0,408
19,4	0,291	0,388	0,582	0,2009	9,7536	3,3399	2,3172	0,406
21,5	0,322	0,430	0,645	0,1963	9,7364	3,4127	2,3110	0,405
22	0,330	0,440	0,660	0,1951	9,7336	3,4339	2,3102	0,405
23	0,345	0,460	0,690	0,1933	9,7313	3,4669	2,3093	0,405
26	0,390	0,520	0,780	0,1877	9,7347	3,5688	2,3105	0,406
30	0,450	0,600	0,900	0,1814	9,7531	3,6924	2,3170	0,405
31	0,465	0,620	0,930	0,1800	9,7569	3,7213	2,3184	0,406
36,6	0,549	0,733	1,099	0,1731	9,7976	3,8700	2,3328	0,409
40	0,560	0,800	1,200	0,1696	9,8221	3,9510	2,3417	0,410
43,33	0,650	0,866	1,299	0,1665	9,8466	4,0239	2,3504	0,410
45	0,675	0,900	1,350	0,1651	9,8589	4,0595	2,3548	0,410
50	0,750	1,000	1,500	0,1611	9,8945	4,1575	2,3677	0,412
55	0,825	1,100	1,650	0,1577	9,9074	4,2469	2,3801	0,412
60	0,900	1,200	1,800	0,1548	9,9619	4,3290	2,3920	0,415
65	0,975	1,300	1,950	0,1521	9,9931	4,4047	2,4032	0,416
70	1,050	1,400	2,100	0,1497	10,0232	4,4752	2,4139	0,417
73,33	1,100	1,466	2,199	0,1483	10,0416	4,5191	2,4206	0,418
75	1,125	1,500	2,250	0,1475	10,0511	4,5410	2,4241	0,418
80	1,200	1,600	2,400	0,1455	10,0783	4,6027	2,4337	0,420
85	1,275	1,700	2,550	0,1437	10,1034	4,6608	2,4430	0,421
90	1,350	1,800	2,700	0,1421	10,1230	4,7157	2,4500	0,421
95	1,425	1,900	2,850	0,1405	10,1374	4,7678	2,4553	0,422

În cele ce urmează se prezintă rezultatele calculelor condițiilor de optim pentru o coloană de termodifuzie cu fir cald, destinată îmbogățirii izotopului greu al azotului, ^{15}N, folosindu-se rezultatele din tabela 1.

Datorită faptului că pînă la temperatura de 700°C echilibrul izotopic:

$$2^{14}N^{15}N \rightleftarrows {}^{14}N_2 + {}^{15}N_2$$

este deplasat spre stînga, la capătul « greu » al coloanei, nu se va obține azotul-15 îmbogățit sub formă de $^{15}N_2$, ci practic numai sub forma $^{14}N^{15}N$.

Pentru firul cald pot fi utilizate sîrme de Pt 80% — Ir 20% sau Pt 80% — Rh 20%, ce posedă o mare stabilitate termică, o mică recristalizare și o rezistență ohmică bună. Se mai pot utiliza și sîrme de crom-nichel.

Prin alegerea lui $T_1 \sim 1\,000$°K se evită modificările de structură ale sîrmei, prin evaporarea platinei, și se menține sîrma în domeniul ei de elasticitate, lucru extrem de important în experiențe de lungă durată. Din aceste motive s-au ales ca temperaturi de lucru $T_1 = 973$°K și $T_2 = 285$°K.

Deoarece se lucrează la diferențe mari de temperatură, este necesar să se ia în considerare variația lui η, ρ și D cu temperatura. Pentru calculul acestor parametri s-au utilizat relațiile empirice [6]:

$$\eta = 3{,}28\cdot 10^{-6}\cdot \overline{T}^{0{,}7}\,\mathrm{g\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}}; \tag{17}$$

$$\rho = 0{,}341\, p/\overline{T}\,\mathrm{g\cdot cm^{-3}}; \tag{18}$$

$$D = 1{,}35\,\frac{\eta}{\rho}\,\mathrm{cm^2\cdot s^{-1}}. \tag{19}$$

calculînd temperatura medie, $\overline{T}$, cu ajutorul relației:

$$\overline{T} = T_2 + 0{,}169\,(T_1 - T_2) + 0{,}62\cdot 10^{-4}\,(T_1 - T_2)^2, \tag{20}$$

ce aproximează dependența dintre temperatura medie a gazului și gradientul de temperatură dintre fir și perete. Pentru $T_1 = 973$°K și $T_2 = 285$°K obținem, cu ajutorul ecuației (20), $T = 430$°K. Pentru această temperatură găsim pentru η, ρ și D valorile:

$$\eta = 2{,}291\cdot 10^{-4}\,\mathrm{g\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}};$$

$$\rho = 0{,}791\cdot 10^{-3}\,\mathrm{g\cdot cm^{-3}};$$

$$D = 0{,}391\ \mathrm{cm^2\cdot s^{-1}}.$$

Constanta de termodifuzie se calculează cu ajutorul formulei aproximative [7]:

$$\alpha = \frac{1}{6}\,\frac{\Delta m}{m}, \tag{21}$$

obținîndu-se $\alpha = 0{,}0058$.

Utilizînd aceste valori obținute pentru η, ρ, D, α și $\overline{T}$, precum și valorile constantelor a, b, d, h, din tabela 1, se obțin cu ajutorul relațiilor (13) — (16) valorile numerice optime pentru τ_0, l_0 și p_0. Aceste valori sînt reprezentate grafic în funcție de $\frac{R}{r}$ și R în figurile 1—6.

Fig. 1.

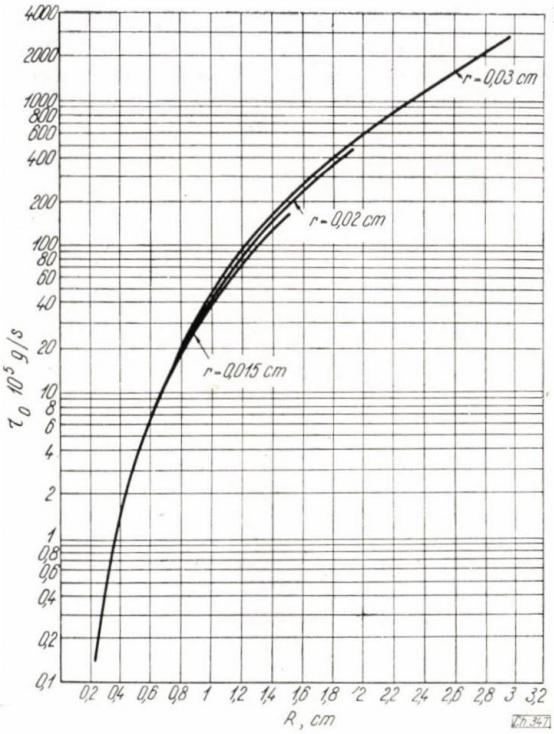


Fig. 2.

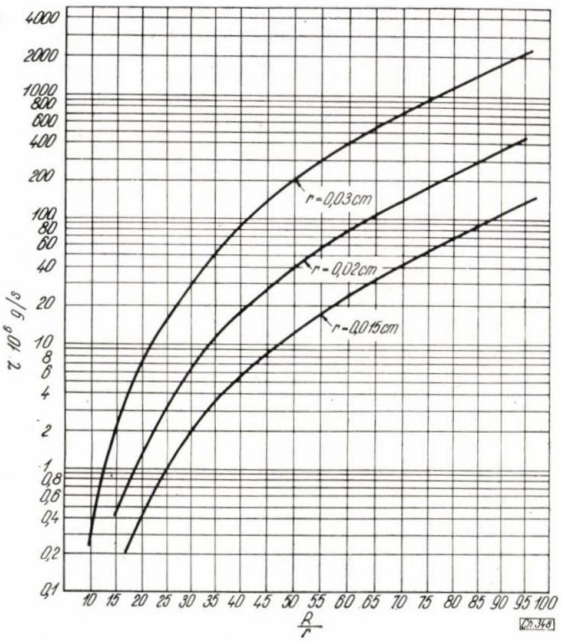


Fig. 1. Dependența transportului optim, τ_0, de raza coloanei, R.

Fig. 2. Dependența lui τ_0 de $\frac{R}{r}$; r — raza firului cald.

Fig. 3. Dependența lungimii caracteristice a coloanei l_0 de raza coloanei, R.

Fig. 3.

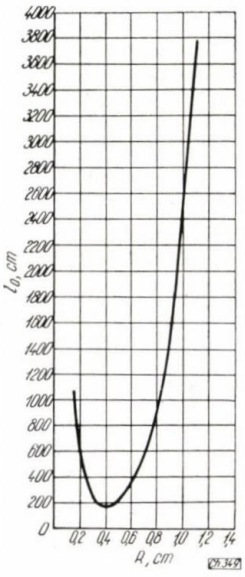


Fig. 4.

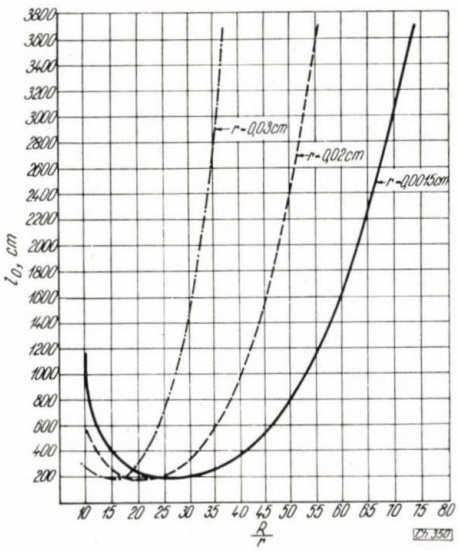


Fig. 4. Dependența lui l_0 de raportul $\frac{R}{r}$.

Fig. 5. Dependența presiunii optime de separare, p_0, de raza coloanei, R.

Fig. 6. Dependența lui p_0, în funcție de $\frac{R}{r}$.

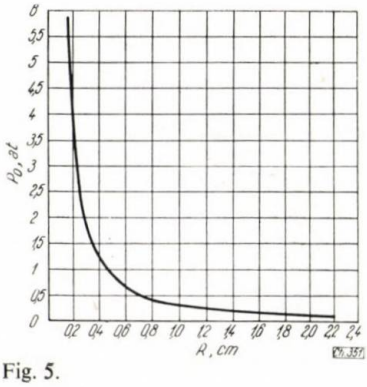
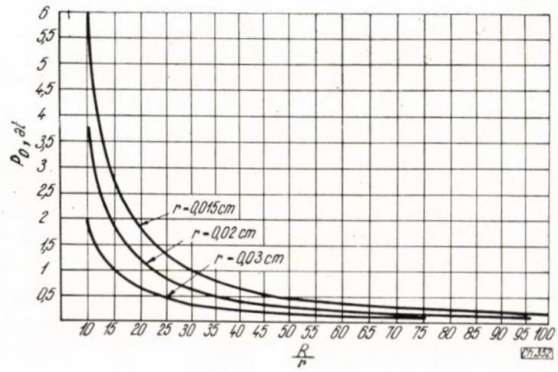


Fig. 5.

Fig. 6.



Cu ajutorul lor, pentru un $\frac{R}{r}$ sau R dat se pot afla imediat parametrii optimi ai coloanei: τ_0, l_0 și p_0. Avînd acești parametri și cunoscînd c și $\frac{dc}{dz}$ din ecuația (1), se obține transportul τ, iar cu ajutorul relației (4 a) se poate afla ușor factorul de separare la echilibru pentru o coloană de lungime Z. De exemplu, pentru $R = 0{,}5$ cm, $l_0 = 220$ cm, luînd un $Z = 1\,020$ cm, obținem $q = 102{,}51$. Conside-

rînd că se pornește de la concentrația naturală $c(0) = 0{,}76\ \%\ {}^{14}N^{15}N$, se poate calcula îmbogățirea maximă ce poate fi atinsă:

$$c(Z) = \frac{qc(0)}{c(0)(q-1)+1} = 4{,}39\ \%\ {}^{14}N^{15}N,$$

adică $2{,}2\ \%\ {}^{15}N$. Similar cunoașterea lui q și l_0 permite — cu ajutorul relației (4 a) — determinarea lungimii coloanei Z cu care se poate obține o concentrație $c(Z)$ dinainte stabilită.

Discuția rezultatelor

O analiză a graficelor din figurile 1—6 permite următoarele observații:

a) Dacă $R \gg R_0$, va avea loc un transport mare în coloană (fig. 1, 2), iar gradientul de concentrație orizontal datorit efectului de termodifuzie nu se stabilește decît parțial. Efectul de separare va fi mic, iar l_0 va crește considerabil.

b) Dacă $R < R_0$, transportul în coloană este mic, iar difuzia longitudinală inversă din coloană anihilează separarea.

Este comod să se lucreze de obicei la R ceva mai mare decît R_0 în favoarea unui transport mai mare. Pentru cazul nostru se recomandă $0{,}4 < R < 0{,}6$ cm, operînd la $1{,}25 < p_0 < 0{,}7$ at.

Experimental se observă însă abateri de la teorie. Acestea se datoresc faptului că în calculele efectuate s-a considerat ρ, η și $\bar{T}$ aceleași pe toată lungimea coloanei. Acest lucru este însă valabil numai pentru coloane mici.

De asemenea, temperatura firului nu este uniformă: la începutul procesului de separare, partea superioară a firului este mai caldă decît partea inferioară, datorită curenților de convecție. Prin separare, gazul de la baza coloanei se îmbogățește în componenta grea, care în general are o conductibilitate termică mai mică. Din această cauză, temperatura la baza coloanei crește și scade la vîrful ei.

Alți factori care contribuie la aceste abateri sînt: prelucrarea insuficientă a suprafeței interioare a coloanei, necentrarea firului, trepidațiile clădirii etc. De aceea, în proiectare se iau în considerare valorile obținute din calcule cu 12—30% mai mari.

Concluzii

Prin separarea variabilelor dependente de geometria coloanei de parametrii amestecului gazos și temperatură, precum și prin tabelarea și reprezentarea grafică a valorilor numerice ale acestora, se pot obține informații rapide asupra condițiilor de optim într-o coloană de separare.

Institutul de fizică atomică — Secția Cluj

Bibliografie

1. Furry, W. H. și Jones, R. C. În: Rev. Mod. Phys., **18**, 1946, p. 151.
2. Jensen, H. În: Angew. Chem., **54**, 1941, p. 405.
3. Fleischmann, R. și Jensen, H. În: Ergeb. Exakt. Naturwiss. **20**, 1942, p. 121.
4. Vries de, A. E. The enrichment of Radioactive Isotopes by Thermal Diffusion. Thèsis, Amsterdam, 1956.
5. Clusius, K. În: Helv. Chim. Acta, **33**, 1950, p. 2134.
6. Clusius, K. și Franzosini, P. În: Zeit. für Naturf., **12 a**, nr. 8, aug. 1957, p. 621.
7. Geller, B. A. În: Jurn. Fiz. Him, **30**, nr. 8, aug. 1956, p. 1871.

Combinatul chimic Orașul Victoria — Instalația de cracare a gazului metan.

M. Dumitrescu, V. Degeratu și Gh. Ignatenco

Utilizarea piritei sărace cu circa 30% sulf la fabricarea acidului sulfuric

Lefordiţ J. 6031/63

Pînă în anul 1957, în uzinele de îngrășăminte chimice « Petru Poni » s-a folosit la fabricarea acidului sulfuric pirită măcinată cu un conținut minim de 32% S și 2% Cu. Mai tîrziu s-a trecut la studiul utilizării piritei sărace cu 24—28% S. Aplicînd acest studiu, Uzina de superfosfați și acid sulfuric de la Năvodari a modificat cuptoarele polietajate în cuptoare cu pat fluidizat, urmînd ca cenușa prăjită, bogată în cupru, să fie prelucrată mai departe în uzina de îngrășăminte chimice « Petru Poni ».

Ulterior, la Năvodari, pirita de acest tip s-a completat cu pirită flotată, ajungîndu-se la un amestec de 30—40% pirită flotată și 60—70% pirită cupriferă. Cenușa rezultată, în afara conținutului scăzut de cupru — datorită diluării cu cenușa rezultată de la arderea piritei flotate —, a dus la greutăți mari la extragerea cuprului în instalația de decuprare din uzina noastră. Granulația fină a piritei flotate mărește timpul de leșiere, determinînd micșorarea capacității de producție și scăderea randamentului de extracție a cuprului.

Reziduul cu un conținut de 0,15—0,2% Cu nu se mai poate valorifica, fiind inutilizabil în industria siderurgică.

Pentru eliminarea acestor neajunsuri s-a trecut la studiul prăjirii piritei cuprifere, săracă în sulf, pe cuptoare polietajate.

Pînă în prezent, în uzina noastră nu s-a utilizat pirită cu un conținut atît de scăzut în sulf, care, conform datelor din literatura de specialitate, nu se desulfurează complet.

Temperatura teoretică de ardere a piritei este dată de formula *:

$$t = \frac{Q}{C_{gaz} \times V_{gaz}},$$

în care:

C_{gaz} — 0,257 kcal/kg;

V_{gaz} — 0,3675 m³;

Q — cantitatea de căldură degajată prin arderea unui kg pirită; $Q = 31{,}8\ C_S$; C_S — conținut sulf flamabil.

Pentru determinarea sulfului rezidual din cenușa de pirită se compară temperaturile de ardere teoretice folosindu-se pirită cu 34% S flamabil (a cărei cenușă avea sulf total 3,5% S) în pirită măcinată cu 24% sulf flamabil:

Q_1 (pentru pirită cu 34% S) $= 31{,}8 \times 34 = 1\,080$ kcal/kg;

Q_2 (pentru pirită cu 24% S) $= 31{,}8 \times 24 = 763$ kcal/kg.

Temperaturile de ardere vor fi:

$$T_1 = \frac{1\,080}{0{,}257 \times 0{,}3675} = 1\,150°C;$$

$$T_2 = \frac{763}{0{,}257 \times 0{,}3675} = 800°C.$$

Conform diagramei (fig. 45, p. 106 — Malin), variația vitezei de degajare a sulfului în funcție de

* Malin, K. Tehnologia de fabricare a acidului sulfuric, București, Editura tehnică, 1960.

temperatura de ardere la o diferență de 300°C se micșorează cu 12%, deci la pierderile actuale de 3,5% se adaugă $\frac{26 \times 12}{100} = 2{,}9\ \%$, rămînînd astfel un conținut de sulf total în cenușă în valoare de 6,4%.

În bilanțul sulfului la prăjire se vor lua în considerare pierderile teoretice calculate, iar la celelalte faze se va ține seamă de datele din practică.

Dintr-o tonă de pirită cu 26% sulf total se obțin 880 kg cenușă cu un conținut de 6,6% sulf total:

Sulf șarjat pe 1 t pirită		260 kg
Sulf în cenușa rezultată	$\frac{880 \times 6{,}6}{100} =$	58 kg
Pierderi totale în spălare 3,5%	$= \frac{202 \times 3{,}5}{100} =$	7 kg
		195 kg
Pierderi filtre electrice umede, turnuri umezire 1,5%		2,9 kg
		192,1 kg
Randament cataliză* 93%	$\frac{192{,}1 \times 7}{100} =$	13,4 kg
		178,7 kg
Pierderi absorbție 1%		1,7 kg
Cantitate de sulf utilă		177 kg

Randament total instalație 68%

Pentru 1 t de acid sulfuric se consumă:

$$\frac{32{,}1}{0{,}68} = 479 \text{ kg sulf.}$$

Indice de consum în pirită 40% $= \frac{479}{400} = 1{,}197 + 1{,}200 +$ + H_2SO_4 100%.

Capacitatea secției de acid sulfuric în cazul folosirii piritei cu 26% S este în funcție de capacitatea cuptoarelor mecanice. Conform datelor practice realizate pînă în anul 1962, încărcarea maximă pe cuptor mecanic polietajat era de 30 t pirită fizic/24 h.

Pentru a se verifica încărcarea maximă pe cuptoare și desulfurarea piritei menționate s-au făcut încercări în trei etape.

Etapa I (23.XI—25.XI.1961). Secția a funcționat cu două cuptoare și o singură linie tehnologică, cealaltă linie fiind în reparație. S-a realizat un indice de utilizare de 247 kg/m²/24 h pirită fizică 27% S.

Această etapă fiind prea scurtă — cuptoarele nu au avut timpul necesar intrării în regim de funcționare normal — datele obținute nu sînt decît orientative; astfel:

Bilanțul sulfului

Sulf în pirită (total) 26%		
Sulf (total) în cenușă 2%		
Sulf șarjat, 1 t pirită	260 kg	
Sulf în cenușa evacuată	17 kg	
	243 kg	
Pierderi totale la spălare 3,5%	8,5 kg	
Pierderi la filtrele electrice umede 1,5%	3,5 kg	
Randament cataliză 93%	16,0 kg	
Pierderi absorbție 1%	2,0 kg	
Total pierderi	30,0 kg	
Sulf utilizat	213,0 kg	
Randament total instalație 82%		
Indice de consum	397 kg S/t acid sulfuric	
Indice de consum pirită cu 40% S	0,992 kg/t acid sulfuric	

* Este vorba de o instalație de H_2SO_4 de contact veche.

Datele expuse indică că desulfurarea totală a piritei cuprifere cu 24—28% sulf total se poate realiza în cuptoare polietajate, în condiții mai bune.

Etapa II (7.I—15.I.1962). Încercarea s-a făcut pe un singur cuptor. Timp de nouă zile s-a șarjat pirita măcinată cu următoarele caracteristici:

Sulf total	25—29,5%
Umiditate	1%
Granulație: refuz pe sita de 4 mm	8,4—18,5%
refuz pe sita de 3 mm	9,6—14,5%

Parametrii realizați

Cenușă prăjită (sulf total)	1,9—2,1%
Temperatura gazelor la ieșirea din cuptor	470—530°C
Temperatura aerului de răcire axe	270—280°C
Concentrația gazelor la ieșirea din cuptor	5,4—6,0% SO_2

Temperaturile realizate în cuptor pe etaje sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

Etaj	1	2	3	8	9
Temperatura gaze, °C	500—525	660—670	730	405	250
Temperatura materiale, °C	560—590	730—760	760	540	360

În această perioadă, șarjarea s-a făcut pe un singur cuptor, obținîndu-se un indice de utilizare de 222 kg/m²/24 h.

Din datele menționate reiese că desulfurarea s-a realizat în condiții bune, obținîndu-se:

Sulf total în cenușă	2%
Randament total instalație	82%
Indice de consum sulf	397 kg/t acid sulfuric
Indice de consum pirită cu 40% S	0,992 kg acid sulfuric

În perioada încercărilor, concentrația gazelor la ieșirea din cuptoare s-a menținut între 5,4 și 6,0% SO_2.

Etapa III (24.III—30.III.1962). Aceasta a durat în total șapte zile, prăjindu-se pirită măcinată pe toate cele patru cuptoare ale secției.

Caracteristicile materiei prime

Sulf total, media	25,5%
Umiditate (0,7—1%), media	0,9%
Granulație: refuz pe sita de 4 mm	4,5— 8,5%
refuz pe sita de 3 mm	6,0—12,5%

Parametrii obținuți

Indice de utilizare pirită fizică	222 kg/m²/24 h
Indice de utilizare pirită 40% S	141,3 kg/m²/24 h
Tiraj la cuptoare: etajul I	1,2 —1,8
Sulf total în cenușă, media	3%
SO_2 gaze la ieșirea din cuptoare	6,3%
SO_2 la intrarea în sobe de cataliză	6,0%
Temperatura gazelor la ieșirea din cuptoare	600°C
Temperatura aerului de răcire axe	300°C

Temperatura medie a piritei pe cuptor și etaj este prezentată în tabela 2.

Analizînd datele obținute în această perioadă de încercări, se poate reda următoarea situație a bilanțului de sulf:

Sulf șarjat pe 1 t pirită	255 kg
Sulf rămas în cenușă	25 kg
	230 kg
Pierderi totale la spălare 3,5%	8 kg
	222 kg
Pierderi la filtrele electrice umede 1,5%	3,3 kg
	218,7 kg
Pierderi la cataliză 7%	15,3 kg
	203,4 kg
Pierderi la absorbție 1%	2,0 kg
	201,4 kg
Sulf util	201,4 kg
Randament total instalație	79%
Indice de consum sulf	413 kg/t acid sulfuric
Indice de consum pirită cu 40% S	1 033 kg acid sulfuric
Producția medie realizată zilnic	85 t acid sulfuric MH.

Tabela 2

Cuptor numărul	Etajul									Cenușa
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	620	680	800	800	800	800	650	620	520	450
2	550	600	750	770	800	770	660	620	540	500
3	580	620	800	800	800	800	680	600	530	450
4	550	610	780	800	800	800	700	630	500	440

În ultima etapă de încercări s-a remarcat că funcționarea cuptoarelor nu este satisfăcătoare. Datorită sulfului rezidual din cenușă (pînă la 3% S total), condițiile de lucru la faza prăjire au fost grele. Degajări continue de gaze au împiedicat desfășurarea normală a lucrului, atît în hala de cuptoare cît și la depozitarea cenușii pe haldă.

Pentru a elimina această deficiență este necesară obținerea unui grad de desulfurare mai înaintat, adică cel puțin egal cu cel obținut în primele două etape de încercări.

Concentrația scăzută a gazelor la ieșirea din cuptoare nu a asigurat o funcționare normală a sobelor de contact. A fost o tendință continuă de scădere a temperaturilor, în general, la toate pozițiile pirometrelor. Din această cauză, la variația bruscă a presiunii (în cazul opririi gazelor la secțiile pirosulfit de sodiu sau bioxid de sulf) se regla foarte greu regimul de lucru normal al sobelor.

Aceeași situație apărea și în cazul diluării bruște a gazelor, de exemplu la intervențiile în cuptoare. În aceste cazuri se reducea debitul de gaze, ceea ce influența negativ desulfurarea prin scăderea tirajului și a pierderilor de gaze în hala de cuptoare, fapt care îngreuia lucrul.

Eliminarea acestor inconveniente se poate realiza numai prin desulfurarea piritei în pat fluidizat, care va avea ca rezultat obținerea gazelor concentrate și o cenușă cu sulf rezidual sub 2%.

Prin înlocuirea sobelor de contact actuale cu sobe moderne polietajate, care se pretează la gaze slabe, instalația ar putea funcționa cu desulfurarea în cuptoare polietajate. În instalația actuală s-ar putea lucra folosindu-se numai cuptoare pentru desulfurarea piritei cuprifere sărace în sulf.

Prelucrarea cenușii de pirită cupriferă la secția decuprare în scopul extragerii cuprului

Cenușa de pirită cupriferă rezultată în secția de acid sulfuric a fost prelucrată în secția decuprare în perioada 17—21 mai 1962.

S-au prelucrat circa 1 000 t, urmărindu-se comportarea la fazele de prăjire și leșiere comparativ cu cenușile obținute prin prăjirea piritei în cuptoare cu pat fluidizat.

Caracteristicile cenușii de pirită, comparativ cu ale celei obținute în pat fluidizat, formată din amestec de pirită măcinată cu 20—25% pirită flotată, sînt următoarele:

	Cenușă prăjită obținută în cuptoare mecanice	Cenușă prăjită obținută în cuptoare cu pat fluidizat
Granulație:		
refuz pe sita de 4 mm	15	4,5
refuz pe sita de 3 mm	16,4	6
refuz pe sita de 2 mm	9,5	6
refuz pe sita de 1 mm	12,5	13
refuz pe sita de 0,5 mm	4,5	12
tavă	41,6	58
sulf	2,5—3	1,5—1,6
cupru	1,6—1,8	2 —2,2

În fazele de prăjire s-au obținut rezultatele din tabela 3.

Tabela 3

Data	C_1		C_2		C_3	
	randament	temperatura maximă, °C	randament	temperatura maximă, °C	randament	temperatura maximă, °C
17 mai	87,5	520	91,9	530	91,8	530
18 mai	91	520	91,2	525	91,3	525
19 mai	89,7	520	89,8	535	91,3	520
20 mai	92,0	530	91,4	525	90,9	520
21 mai	88,8	510	89,7	520	89,6	520

Din tabela 3 rezultă că randamentele de solubilizare au fost cuprinse între 88 și 92% și sînt asemănătoare celor obținute prin prăjirea cenușii de pirită obținută în cuptoare cu pat fluidizat.

Datorită faptului că această cenușă are un conținut de sulf mai ridicat, și anume 2,5—3% față de 1,5% obținută în cuptor cu pat fluidizat, nu mai este necesară introducerea instalației de decuprare a piritei crude.

În faza de leșiere, cenușa s-a comportat diferit datorită granulației, care este mai mare decît a celei din pirită flotată, avînd un refuz pe sita de 0,5 mm de 58% față de 42%. Acest fapt influențează pozitiv atît asupra randamentului de leșiere cît și asupra timpului necesar extracției cuprului, ducînd prin aceasta la mărirea capacității de leșiere.

Astfel, pe instalația veche de leșiere (carusel), scurgerea soluției la o spălare la o cupă durează, în cazul cenușii prăjite la uzina noastră, 45 min față de 60 min cît durează în cazul folosirii cenușii de pirită prăjite în cuptoare cu pat fluidizat.

După cum se știe, spălarea cenușii pe carusel se execută în două etape:

1) pe intervalul a 5 cupe cu o soluție slab cuproasă (4—5 g/l), rezultînd o soluție concentrată de 20—30 g/l;

2) pe intervalul altor 5 cupe cu o soluție de apă acidulată (1% H_2SO_4), rezultînd soluția slab cuproasă utilizată la spălarea în prima fază.

Din urmărirea făcută asupra gradului de epuizare al cuprului pe intervalul ultimelor 5 cupe au rezultat următoarele:

Cupa *A*

Poziția *1*	0,1 %	Cu solubil
Poziția *2*	0,092%	Cu solubil
Poziția *3*	0,071%	Cu solubil
Poziția *4*	0,051%	Cu solubil
Poziția *5*	0,051%	Cu solubil

Cupa *B*

Poziția *1*	0,067%	Cu solubil
Poziția *2*	0,051%	Cu solubil
Poziția *3*	0,051%	Cu solubil
Poziția *4*	0,050%	Cu solubil
Poziția *5*	0,050%	Cu solubil

Cupa *C*

Poziția *1*	0,20 %	Cu solubil
Poziția *2*	0,11 %	Cu solubil
Poziția *3*	0,10 %	Cu solubil
Poziția *4*	0,051%	Cu solubil
Poziția *5*	0,041%	Cu solubil

După cum rezultă din cele expuse, cenușa reziduală de la carusel a ajuns la un conținut de cupru solubil de 0,05% față de 0,1—0,2%, cît au cele rezultate în prăjirea în cuptor cu pat fluidizat.

Leșierea pe bacuri este, de asemenea, îmbunătățită. În cazul cenușilor de pirită flotată, ciclul de spălare a unui bac (100 t cenușă) pînă la epuizarea cuprului solubil durează cinci zile. În cazul acestor cenuși, ciclul se reduce la patru zile. Rezultă de aici mărirea capacității de leșiere cu circa 25%.

Considerații economice

Utilizarea cenușilor provenite prin prăjirea în cuptoare polietajate a piritei sărace, concasată și neamestecată cu pirita flotată, în instalația de decuprare, prezintă următoarele avantaje economice față de cenușile rezultate în cuptoare cu pat fluidizat și amestecate cu cenușă de pirită flotată:

1. Se înlătură consumul de pirită crudă care, în cazul cenușilor de la pirita flotată, este necesar pentru aducerea conținutului de sulf de la 1,5 la 3,5% sulf.

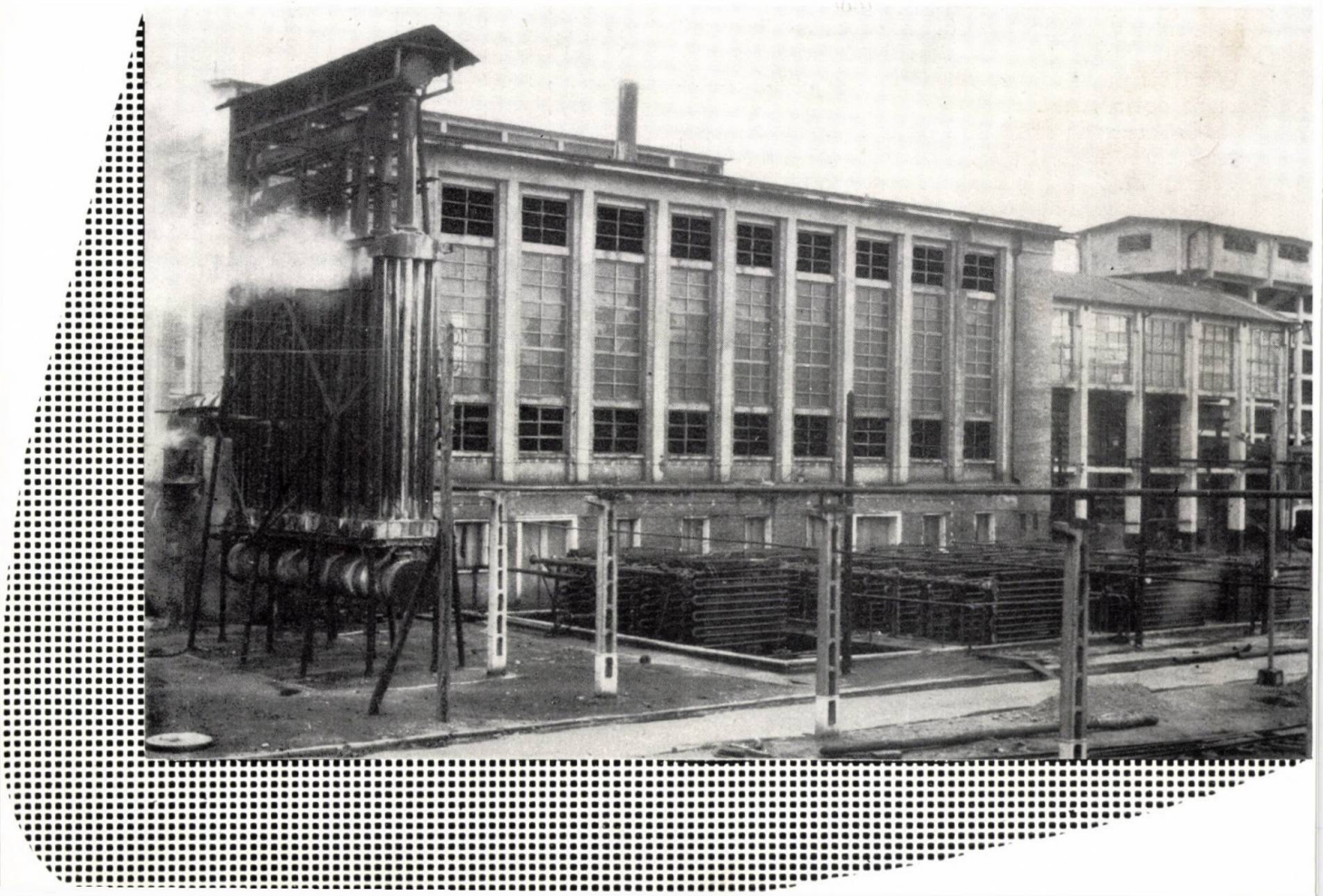
Prin aceasta se economisesc anual pirite cu 40% sulf, echivalent cu 270 000 lei, pe baza creșterii consumului de sulf la acid sulfuric.

2. Prin mărirea randamentului de extracție pe carusel, rezultă anual o producție mărită de cupru, reprezentînd 450 000 lei, datorită granulației mai corespunzătoare.

3. De asemenea, printr-o extracție mai înaintată a cuprului din aceste cenuși, reziduurile rezultate vor avea un conținut mai scăzut în cupru, pretîndu-se la prelucrarea ulterioară în siderurgie.

Din cele arătate reiese că prin folosirea cenușii de pirită prăjite în cuptoarele polietajate rezultă o mărire a producției de cupru și un consum mai redus de pirită cu 40% S.

Uzina chimico-metalurgică Copșa-Mică — Aspect de la fabrica de acid sulfuric.



Studiul unor procese fizice la fabricarea carbidului cu ajutorul izotopilor radioactivi

Fl. Bunuş şi M. Popescu

Studiul proceselor fizice din cuptorul de carbid prezintă importanţă în vederea stabilirii parametrilor optimi de lucru, care contribuie la obţinerea unui produs de calitate. La cuptorul nr. 3 de la Combinatul chimic Tîrnăveni, o serie de procese fizice n-au putut fi elucidate prin metodele cunoscute, datorită în special temperaturii ridicate a băii (2 000°C).

Procesele fizice care au format obiectul prezentei lucrări se referă la dinamica băii şi apariţia unor faze solide în topitură. Pentru formarea unei imagini mai clare a acestor fenomene şi a importanţei lor, se arată schematic procesul tehnologic al fabricării carbidului pentru cazul studiat.

Carbidul se obţine electrotermic, în cuptoare electrotermice la temperatura de ~2 000°C, din var (CaO) şi cărbune (mangal plus cocs). Cuptorul pe care s-a efectuat studiul (nr. 3) este de formă cilindrică, vertical, avînd electrozii (Söderberg) dispuşi în vîrfurile unui triunghi înscris într-un cerc cu diametrul de 2 300 mm şi sînt notaţi cu *1*, *2*, *3* (faza *1*, *2*, *3*), conform figurii 1.

Temperatura în cuptor se datoreşte atît arcului dintre electrozi cît şi rezistenţei electrice a materialului. Alimentarea cu materie primă se face pe la partea superioară. Materialul avansînd în cuptor, începe reacţia, iar topitura de carbid formată pe fundul băii este scursă la anumite intervale de timp (40 min) alternativ prin gurile de scurgere *I* şi *II*, situate lîngă electrodul *1*, respectiv *3*. Carbidul care se formează în jurul electrodului *2* nu are gură de scurgere, fiind nevoit să se scurgă prin gurile *1* sau *2*. Pentru mărirea fluidităţii lui este dozat cu exces de CaO. Acest exces dăunează calităţii.

Era important de stabilit dacă trecerea carbidului de la faza *2* se face preferenţial printr-o singură gură de scurgere sau se repartizează în mod egal între cele două guri. Formarea eventualelor praguri între fazele *2* şi *1*, respectiv *2* şi *3*, produce gîtuiri care provoacă aglomerarea carbidului în jurul fazei *2*, cauză ce implică ridicarea electrodului şi mărirea fluidităţii carbidului. De asemenea, este posibil ca şi între fazele *1* şi *3* să se formeze praguri. Formarea acestor praguri (cruste) poate fi explicată prin scăderea gradientului de temperatură spre

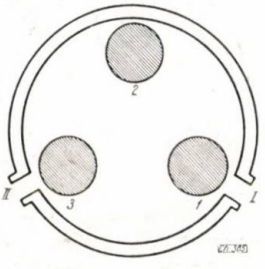


Fig. 1:
1, *2*, *3* – electrozi;
I, *II* – guri de scurgere.

exterior. Unele cuptoare lucrează la astfel de puteri nominale, încît topitura se formează numai în jurul electrodului. De altfel este cunoscut faptul că temperatura optimă din topitură este cuprinsă între 2 000 şi 2 200°C, avînd în vedere cele două eutectice ale sistemului, CaC_2.CaO (35 şi 68% CaC_2), precum şi maximul punctului de topire al sistemului CaC_2.CaO cu 53% CaC_2. Temperaturi mai ridicate duc la disocierea CaC_2 în Ca şi C, conform reacţiei:

$$CaC_2 \rightarrow Ca + C,$$

în care Ca este volatil.

Carbidul industrial este întotdeauna o soluție solidă de $CaC_2.CaO$, care însă include și impurități (ferosiliciu, Ca_3P_2 etc.).

Unele impurități din materia primă (SiO_2) se volatilizează parțial (Si, P etc.) și, la rîndul lor, pot forma și ele cruste superioare, provocînd deranjamente.

În afara determinării formării pragurilor, în lucrare s-a determinat și timpul de avansare a materialului din cuptor.

Modul de lucru

Întrucît metodele obișnuite nu permit rezolvarea problemei datorită temperaturii ridicate din cuptor, singura cale eficace era folosirea izotopilor radioactivi.

Dintre izotopii radioactivi, emițătorii γ erau inutilizabili din cauza grosimii mari a căptușelii cuptorului, avînd în vedere că măsurătorile se fac din exteriorul lui. Utilizarea emițătorilor β era mai potrivită, fiind și precisă, deoarece măsurătorile se efectuau direct pe probe luate din cuptor. Izotopul folosit a fost ^{32}P sub formă de $Ca_3(PO_4)_2$, ținîndu-se seamă că materia primă conține, de asemenea, fosfați. Desigur, ^{45}Ca ar fi fost cel mai indicat, deoarece șarja conține în mare parte CaO. Acest radioizotop este însă nociv și are un E_{max} relativ redus, necesitînd activități specifice ridicate pentru efectuarea măsurătorilor.

În cuptorul electric, la temperatura de 2 200°C, o parte din fosfat este redusă la fosfor, care se volatilizează, și altă parte trece în fosfură, conform reacțiilor:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 14C \rightarrow 2P + 8CO + 3CaC_2$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C \rightarrow P_2Ca_3 + 8CO.$$

Nu tot fosfatul intră în reacție, o parte rămînînd ca atare. S-a folosit ^{32}P deoarece are o energie mare a radiațiilor β emise, precum și datorită faptului că nu prezintă nocivitate, avînd un timp de înjumătățire (T 1/2) de 14 *d*.

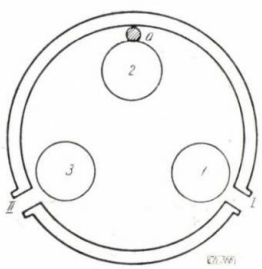


Fig. 2:
a — locul unde s-a introdus izotopul radioactiv.

Măsurătorile probelor radioactive de carbid s-au făcut prin metoda determinărilor în pulberi în așa-numitul strat de grosime infinită. În această metodă, contorul G-M trebuie să fie complet înconjurat de pulberea de carbid ce conține ^{32}P într-un strat suficient de gros (1 cm), întrucit altfel apar erori. Dacă stratul depășește grosimea stratului-limită, radiațiile β care vin din exterior nu mai ajung la contor, neinfluențînd determinarea.

După modul (poziția) cum s-a introdus izotopul radioactiv deosebim trei variante.

Varianta 1. În această variantă, izotopul radioactiv s-a introdus în spatele fazei *2* (lîngă electrod), adică la cea mai mare distanță posibilă de cele două guri de scurgere (fig. 2) și la egală depărtare de fiecare dintre ele.

În timpul experiențelor, scurgerile s-au făcut simultan din 40 în 40 min, și nu alternativ, cum se lucrează în mod obișnuit. În acest caz, la fiecare scurgere rezultă patru vagoneți (blocuri) de carbid, cîte două de fiecare gură de scurgere (blocul *1*, *2* la gura de scurgere *I*, iar *3* și *4* la gura *II*).

Izotopul s-a introdus sub formă de $Ca_3(PO_4)_2$ la o activitate de 60 mC. Pe măsură ce are loc reacția, izotopul radioactiv avansează, intră în topitură, unde se află sub formă de Ca_3P_2 sau $Ca_3(PO_4)_2$, iar o parte se volatilizează ca fosfor.

Pentru determinarea activității carbidului scos din cuptor s-au luat probe fin măcinate din fiecare bloc, măsurîndu-se activitatea în pulberi, așa cum s-a arătat anterior. În tabela 1 se prezintă activitățile blocurilor și în același timp se dă și calitatea carbidului exprimată în acetilenă, l C_2H_2/kg carbid.

Tabela 1

Gura *I*				Gura *II*			
Bloc *1*		Bloc *2*		Bloc *3*		Bloc *4*	
imp/min	l/kg	imp/min	l/kg	imp/min	l/kg	imp/min	l/kg
7 133	261	7 810	247	12 280	261	12 350	266
6 098	237	7 295	237	5 610	261	9 410	262
4 615	237	4 510	228	2 545	290	3 425	261
3 440	233	3 440	234	1 635	288	2 390	266
1 570	237	1 810	273	1 665	271	1 795	237
815	252	890	271	850	275	943	257

Comparînd activitățile pentru fiecare scurgere, se observă că aproape întotdeauna activitatea blocului *2*, respectiv *4*, este mai mare decît cea a blocului *1*, respectiv *3*.

Aceasta se explică prin aceea că în primul rînd curge carbidul format la electrozii *1* și *3* și după aceea carbidul format la electrodul *2*, care se află la o distanță mai mare de gurile de evacuare. Cu toate acestea, diferența de radioactivitate între blocurile aceleiași evacuări nu este netă, fapt ce indică că în baie are loc o difuzie incompletă.

Se poate deci vorbi cu certitudine de o baie comună între electrozii *2* și *3*, și *2* și *1* și de inexistența unor praguri între electrozii amintiți, deoarece activitatea se găsește la ambele guri de scurgere.

Variația activității în funcție de timp pentru fiecare gură de scurgere este indicată în figura 3. Pentru trasarea curbelor se iau valori medii de activități. Din suprafața celor două curbe obținute prin integrare grafică se observă următoarele:

Suprafața limitată de curbă, care reprezintă gura de scurgere *II*, și axa absciselor sînt cu 10% mai mari decît curba ce reprezintă gura *I*. În condițiile noastre de lucru se poate deduce că prin gura de evacuare *II* s-a scurs cu 10% mai mult carbid de la electrodul *2* decît prin gura *I*.

În ceea ce privește timpul de avansare a materialului introdus lîngă electrodul *2*, acesta ajunge în topitură în 20—25 min.

Tabela 2

Gura de scurgere	Bloc *1*		Bloc *2*		Bloc *3*		Bloc *4*	
	imp/min	l/kg	imp/min	l/kg	imp/min	l/kg	imp/min	l/kg
I	100	265	266	269	395	—	320	260
II	16 500	304	11 200	285	3 580	268	3 700	271
I	245	293	325	259	1 180	263	1 520	260
II	3 995	255	2 470	246	4 060	251	2 670	260
I	520	—	975	—	1 180	—	1 030	—
II	3 810	—	1 815	—	2 210	—	1 600	—

Varianta 2. În această variantă, izotopul radioactiv s-a introdus în condiţii identice cu prima, însă în spatele fazei *3*, lîngă electrod (fig. 4).

Izotopul radioactiv ^{32}P, cu activitate de 60 mC, s-a introdus în timpul cînd se făcea evacuarea la gura *II* (lîngă electrodul *3*) şi cu 10 min înainte de oprirea evacuării (blocul *4*).

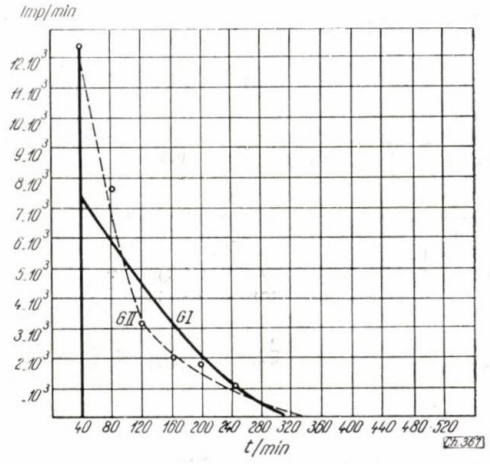


Fig. 3:

În această variantă, scurgerile s-au efectuat alternativ la intervale de 40 min. În acest caz rezultă patru blocuri pentru fiecare scurgere. Prin măsurători de radioactivităţi s-a constatat că materialul avansează în baie foarte repede pe lîngă electrozi (în aproximativ 10 min). În tabela 2 se dau rezultatele măsurătorilor.

Din tabela 2 se observă că atunci cînd se fac evacuările la gura *I* activitatea trece de la electrodul *3* (gura *II*) spre gura *I*. La începutul evacuării, activitatea este mai redusă, deoarece se scurge carbidul fazei *1*, iar apoi activitatea începe să crească, deoarece treptat se scurge şi o parte din carbidul fazei *3*.

Tabela 3

Gura *I*				Gura *II*			
Bloc *1*		Bloc *2*		Bloc *3*		Bloc *4*	
imp/min	l/kg	imp/min	l/kg	imp/min	l/kg	imp/min	l/kg
145	256	390	262	F	293	384	262
430	257	475	248	340	274	640	269
415	273	450	258	85	281	980	271
1 950	244	1 885	234	510	271	1 235	262
1 120	257	1 845	282	576	267	832	264
11 136	257	14 200	253	3 450	275	4 770	271

Cînd evacuările se fac prin gura *II*, activitatea primului bloc este cea mai mare, apoi scade treptat spre ultimul bloc, deoarece se diluează cu carbidul fazei *1*.

Ţinîndu-se seamă de diferenţele apreciabile ale activităţii celor două guri, se constată că între elec-

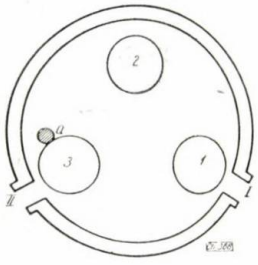


Fig. 4:
a — locul unde s-a introdus izotopul radioactiv.

trozii *3* şi *1* există o gîtuitură care micşorează trecerea topiturii între aceşti electrozi.

Varianta 3. În ultima variantă substanţa radioactivă s-a introdus în spaţiul central la distanţă egală de cei trei electrozi (fig. 5). În acest caz s-a lucrat cu 60 mC ^{32}P.

Evacuările (scurgerile) din cuptor s-au făcut simultan la intervale de 40 min (prin ambele guri). Rezultatele sînt redate în tabela 3.

Activitatea mai ridicată la blocurile gurii *I* se explică prin antrenarea unei cantităţi mai mari de izotopi radioactivi. Această deosebire se menţine permanent, indicînd o alimentare neuniformă a cuptorului.

Se remarcă faptul că activitatea atinge valori mari abia după 3,5 ore, deci numai după acest interval şarja respectivă ajunge în topitură.

În consecinţă, materialul dintre electrozi avansează mult mai greu decît cel de lîngă electrozi. Experienţa s-a repetat, rezultatele fiind similare. Materialul de lîngă electrozi trece prin cuptor în 10—20 min, iar cel dintre electrozi în 3—4 ore, fapt care indică

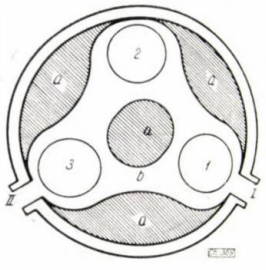


Fig. 5:
a — cruste; *b* — topitură.

existenţa unui pod (dop) central constituit din material solid, conform suprafeţei haşurate din figura 5.

Concluzii

În lucrarea efectuată la cuptorul *3* de carbid de la Combinatul chimic Tîrnăveni s-a studiat o serie de procese fizice, şi anume: formarea podului central între electrozi şi condiţiile de trecere a materialului prin cuptor, precum şi dinamica băii.

În urma acestor determinări se pot trage concluzii preţioase privind modul de funcţionare a cuptorului.

Unele aspecte ale determinării și utilizării capacității de producție în industria chimică

V. Kraf

În lupta pentru realizarea sarcinilor trasate de cel de-al III-lea Congres al P.M.R. privind dezvoltarea continuă a producției industriei chimice, problema determinării și folosirii cît mai complete a capacităților de producție prezintă o importanță deosebită. Preocuparea de a obține cît mai multe produse pe seama unei cît mai bune utilizări a capacităților existente, adică sporirea volumului producției pe fiecare utilaj și suprafață productivă, trebuie să figureze în centrul atenției colectivelor de muncă din întreprinderile chimice.

În economia socialistă, rezervele creșterii producției pe seama îmbunătățirii utilizării capacităților de producție sînt nelimitate. Evidențierea și folosirea acestor rezerve constituie una dintre metodele de bază ale planificării producției socialiste, deoarece prin utilizarea rezervelor de capacitate existente se obține o creștere a produsului social fără afectarea fondului de acumulare. În expunerea făcută la ședința plenară a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, tov. Gh. Gheorghiu-Dej a arătat că «*fondurile destinate investițiilor trebuie îndreptate spre lucrările de mare eficacitate economică, care să ducă la dezvoltarea în ritm accentuat a economiei naționale și a venitului național. Acest lucru obligă cadrele de conducere din economie ca, înainte de a propune lucrări noi de investiții, să cunoască și să studieze cu cea mai mare grijă rezervele existente în folosirea deplină a capacităților de producție existente*»*. Sarcinile stabilite de Congresul al III-lea al P.M.R. au ca fir conducător creșterea continuă a eficienței economice a investițiilor, care constituie, după cum a arătat tov. Gh. Gheorghiu-Dej, «*o preocupare permanentă a partidului nostru*»*. Între principalele căi de realizare a acestui scop se menționează folosirea suprafețelor construite și a capacităților existente.

Determinarea corectă a capacității de producție existente într-o perioadă în cadrul unei întreprinderi urmărește stabilirea cantității de produse care poate fi obținută cu utilajul respectiv în condiții optime de exploatare. Prin comparație cu sarcinile de producție din cadrul aceleiași perioade, se pot evidenția atît partea efectiv folosită a capacității de producție cît și rezerva de capacitate folosibilă în perspectivă. Dimensionarea justă a capacității de producție furnizează elemente de bază necesare analizei tehnico-economice a procesului de producție, permite descoperirea corectă a locurilor înguste în cadrul acestui proces și indică măsurile care trebuie luate pentru continua îmbunătățire a utilizării capacității de producție a întreprinderii. Rezervele producției socialiste, ca: mărirea fondului de timp, armonizarea diferitelor secții și utilaje productive, mărirea productivității utilajului, ridicarea calificării muncitorilor etc., fac posibilă utilizarea completă a capacității de producție.

Problemele principale ridicate în cadrul analizei tehnico-economice a producției industriale sînt următoarele:

A. Stabilirea factorilor care determină mărimea capacității de producție existente.

B. Dimensionarea justă a capacității de producție, precum și analiza utilizării ei în decursul unei perioade, pe baza factorilor stabiliți.

C. Determinarea căilor de utilizare maximă a capacităților de producție în decursul perioadei următoare.

* Gh. Gheorghiu-Dej: Expunere făcută la ședința plenară a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958. Articole și cuvîntări, Editura politică, 1959, p. 53.

* Gh. Gheorghiu-Dej: Raport la cel de-al III-lea Congres al P.M.R. Congresul al III-lea. Editura politică 1960, p. 57.

A. Mărimea capacității de producție a unei întreprinderi este condiționată de următorii factori principali:

a) utilajele producției de bază: nivelul tehnic, numărul și caracteristica dimensională (sau funcțională) a acestora;

b) normele tehnice de folosire a utilajului.

a) Capacitatea de producție se calculează, se analizează și se urmărește pentru utilajele de bază din cadrul întreprinderii. În calcul se iau în considerare, astfel, toate utilajele de bază, instalate și neinstalate, existente în inventarul întreprinderii (pentru care trebuie să existe o evidență clară și operativă). Pentru aceste utilaje există, în general, dimensiunea caracteristică (de exemplu: volumul util pentru reactoare, neutralizatoare etc., suprafața utilă pentru cuptoare).

b) Factorul hotărîtor pentru calcularea capacității unei întreprinderi îl constituie normele tehnice de folosire — extensivă și intensivă — a utilajului *.

Norma tehnică de utilizare extensivă (N_{Te}) ia în considerare fondul nominal de timp (T_n) și norma tehnică de reparații (N_r), aceasta stabilită pentru fiecare utilaj și grup de utilaje drept timpul minim necesar pentru executarea reparațiilor pe baza celor mai bune realizări atinse în mod durabil de echipele fruntașe:

$N_{Te} = T_n - N_r$ (în procese de producție ce decurg continuu: $T_n = T_{\text{calen.}} = 365$ zile/an).

Norma tehnică de utilizare intensivă (N_{Ti}) redă productivitatea optimă a utilajului, adică producția maximă care se poate realiza pe unitatea de măsură a dimensiunii caracteristice a utilajului respectiv, în unitatea de timp, aplicînd regimul tehnologic optim și respectînd calitatea produselor. Ea se determină, în general, pe baza realizărilor durabile atinse de fruntașii în producție, în urma introducerii tehnicii avansate (nu realizări întîmplătoare, ci realizări ce s-ar putea permanentiza luîndu-se anumite măsuri tehnico-organizatorice).

Normele tehnice de utilizare, care stau la baza calculului capacității de producție, se deosebesc esențial de normele tehnico-economice: primele oglindesc realizări maxime în exploatarea utilajului, obținute prin funcționarea productivă pe baza regimurilor tehnologice optime, precum și printr-o serie de măsuri tehnico-organizatorice, pe cînd normele tehnico-economice reprezintă realizări care trebuie obținute minimal, în mod curent de către întreprindere (în condiții tehnico-organizatorice proprii producției întreprinderii).

Pentru determinarea normelor tehnice de utilizare, se folosesc următoarele metode:

1. *Metoda statistică* folosește datele efective ale producției industriale, desfășurată în condiții tehnico-organizatorice curente. Prin această metodă se stabilesc mediile unor realizări superioare, constatate în decursul unei perioade, fie în comparație cu utilaje similare, fie în timp. Există mai multe variante ale acestei metode (media realizărilor, media abaterilor etc.), care se pot folosi pentru determinarea utilizării extensive și intensive.

* Revista de statistică, nr. 6, 1961, p. 44—52.

Norma tehnică extensivă se determină ținîndu-se seamă de durata optimă de funcționare, în cadrul unui interval de timp (ciclu) cuprinzînd timpul minim destinat reparațiilor planificate (se va include și durata unei reparații capitale *).

E x e m p l u: pentru o instalație de acid sulfuric de camere, s-a stabilit norma tehnică de reparații astfel: reparația generală 20 zile/an (în iunie); revizii 2 zile/lună;

$N_{Te} = 305 - (20 + 2.11) = 323$ zile/an (88,5% din fondul calendaristic). Fondul de timp a fost realizat conform figurii 1.

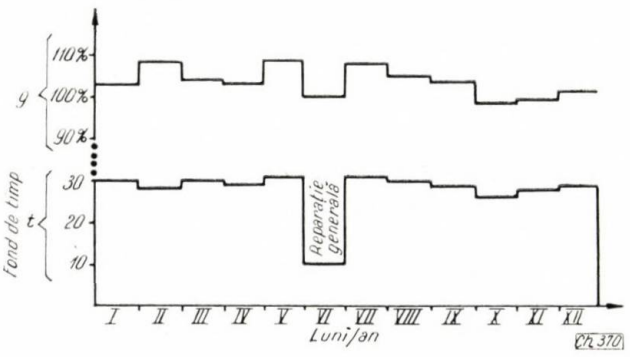


Fig. 1.

Luînd în considerare însă realizările superioare atinse în trimestrele I, II și III, în acest an rezultă:

$$N_{Te} = \frac{30+28+30+29+31+10+31+30+29}{90+91+92} = \frac{248}{273} = 0{,}91 = 91\% \text{ din timpul calendaristic.}$$

În calculul capacității de producție se va lua în considerare această mărime medie a realizărilor superioare: $N_{Te} = 91\% = 332$ zile/an.

Norma tehnică extensivă poate fi asimilată pentru utilaje cu aceleași caracteristici:

E x e m p l u: în cadrul unei secții în care funcționează patru cuptoare de prăjire, avînd aceleași dimensiuni și durată de folosire, utilizarea extensivă este următoarea:

Cuptoare	1	2	3	4
Fond calendaristic	8 760 ore/an (100%)			
Ore reparații	840 (9,6%)	850 (9,8%)	700 (8%)	800 (9,2%)
Norma tehnică	7 920 (90,6%)	7 900 (90,2%)	8 060 (92%)	7 960 (90,8%)

În calculul capacității de producție a secției se iau în considerare, pentru toate cuptoarele, reali-

* Dacă reparația capitală survine la 2—5 ani, timpul minim se include în norma tehnică. Procedînd astfel, în anii în care nu o includem capacitatea de producție reiese mărită în mod nejustificat.

zările atinse de cuptorul 3: $N_{Te} = 8\,060$ ore/an (336 zile/an).

Norma tehnică intensivă, pentru un agregat, o instalație sau un grup de utilaje similare, se determină pe baza productivității maxime atinse într-o perioadă de vîrf de producție, timp de cîteva zile sau șarje consecutive.

Exemplu: pentru instalația de acid sulfuric de camere, utilizarea intensivă a fost cea redată în figura 2.

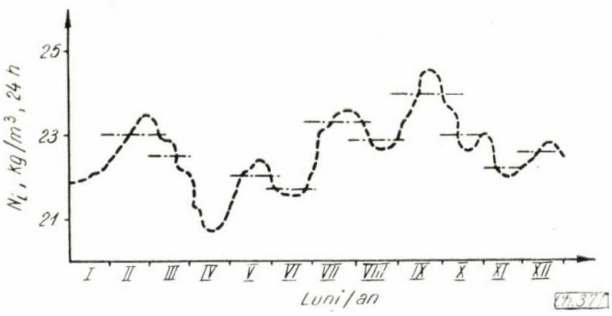


Fig. 2.

În urma realizărilor din luna septembrie, media a cinci (sau zece) zile consecutive, cu producție maximă, se consideră normă tehnică intensivă: $N_{Ti} = 24{,}5$ kg/m².24 h.

Folosirea metodei statistice pentru determinarea normelor tehnice prezintă dezavantajul că perioadele luate în considerare pentru stabilirea mărimilor medii pot să nu coincidă cu condițiile optime de folosire a utilajului. Astfel, analiza tehnico-economică a acestor condiții nu poate evidenția just rezervele interne ale producției.

2. *Metoda proiectării* ia în considerare realizările superioare ale utilajului, în anumite condiții tehnico-organizatorice create în desfășurarea procesului de producție. În condițiile unei aprovizionări optime a locurilor de muncă cu materiale de calitate superioară, ale folosirii unui personal de înaltă calificare, ale desfășurării procesului în limitele parametrilor tehnologici etc., se stabilesc astfel mărimi medii ale unor realizări superioare. Se pot astfel norma și proiecta condiții optime pentru executarea reparațiilor, pentru utilizarea extensivă, pentru utilizarea intensivă ș.a. prin fotografierea și cronometrarea operațiilor, asigurarea aprovizionării ritmice etc. Această metodă poate fi folosită pentru verificarea datelor obținute prin metoda statistică. Folosirea ei necesită personal calificat, măsuri speciale, cheltuieli suplimentare ș.a. și are eficacitate economică în întreprinderile unde există utilaje similare, cărora li se extind determinările făcute pentru unul dintre utilaje.

3. *Metoda de calcul tehnologic* se bazează pe elementele tehnice constructive și funcționale ale utilajului, precum și pe relațiile de calcul tehnologic pentru determinarea normei intensive (pentru utilizarea extensivă, calculul se confundă cu metoda proiectării).

Exemplu: norma tehnică intensivă pentru un cuptor electric de feromangan poate fi determinată cunoscîndu-se următoarele:

— secțiunea electrozilor: 5 700 cm² (φ — 850 mm); densitatea de curent admisă: 5 A/cm², tensiunea de lucru posibilă: 140 V, precum și factorul de putere: 0,8, pentru determinarea puterii cuptorului:

$$W = \sqrt{3}.\, E \cdot I \cdot \cos\varphi = 1{,}73.140.5\,700.5.0{,}8 = 5\,500 \text{ kW};$$

— datele din bilanțul de materiale calculat, pentru stabilirea consumului specific de materii prime (carbonat de mangan prăjit: 2,45 t/t aliaj), precum și datele din bilanțul termic calculat, pentru stabilirea deficitului de căldură pentru 1 t minereu:

$$\Delta_c = 1\,590\,000 \text{ kcal/t minereu}; \quad \Delta_c' = 1\,590\,000 \cdot 2{,}45 = 3\,900\,000 \text{ kcal/t aliaj}.$$

Acest deficit se acoperă printr-un consum de energie electrică: $\Delta_e = 3\,900\,000 \cdot \frac{1}{860} = 4\,540$ kWh/t aliaj (consum teoretic). Ținîndu-se seamă și de mărimea pierderilor (în transformator, în rețea etc.), 10,5%, consumul efectiv de energie electrică este:

$$D = \frac{4\,540}{1 - 10{,}5/100} = 5\,060 \text{ kWh/t aliaj}.$$

Norma tehnică intensivă rezultă ținîndu-se seamă de volumul util al cuptorului, 30 m³:

$$N_{Ti} = \frac{5\,500}{5\,060 \cdot 30} = 36{,}3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h} = 8{,}7 \text{t/m}^3 \cdot 24 \text{ h}.$$

Folosirea metodei de calcul tehnologic pentru determinarea normei tehnice necesită personal specializat, timp, cheltuieli suplimentare ș.a. și apare eficientă numai în producția de masă.

În analiza activității întreprinderii, stabilirea și urmărirea atentă a unor condiționări sau corelații cu caracter complex arată influența pe care o au asupra capacității de producție atît parametrii funcționali ai utilajului (cantitatea și calitatea materiilor prime folosite, randamentul de extracție ș.a.)*, care determină nemijlocit mărimea normelor tehnice de utilizare, cît și unele elemente cum ar fi:

— calitatea cerută produsului finit, care condiționează productivitatea utilajului și influențează mărimea capacității de producție și îmbunătățirea utilizării ei;

— sortimentul producției, care influențează, de asemenea, mărimea capacității și gradul utilizării ei. Astfel, frecventa schimbare a sortimentelor de produse atrage întreruperi în funcționarea utilajului, pentru curățiri, înlocuiri de piese, schimbări de flux tehnologic etc., ceea ce duce la utilizarea incompletă a capacității de producție;

— gradul de perfecționare a tehnologiei, care influențează în mod hotărîtor asupra capacității de producție. Astfel, orice lipsuri, greșeli și exagerări limitează productivitatea utilajului și utilizarea capacității. Determinarea productivității maxime trebuie să aibă la bază o tehnologie avansată, ținîndu-se seamă de introducerea metodelor noi de lucru și însușirea tehnicii noi (realizări referitoare la coeficienții de umplere optimă a aparatelor, la randamente optime, la debite orare maxime, la durate optime ale ciclurilor de producție ș.a.);

* Revista de statistică, nr. 6, 1961, p. 48–51.

— organizarea muncii și calificarea muncitorilor sînt factori esențiali de care depinde folosirea utilajului și utilizarea capacității de producție. Calculul capacității se face pe baza celor mai perfecționate forme de organizare a muncii și a realizărilor din cele mai bune întreprinderi din ramura industrială etc.

B. Factorii care condiționează și influențează mărimea capacității de producție constituie, după cum s-a arătat, elemente analitice cu ajutorul cărora se profilează capacitatea, pornind de la utilajele conducătoare, continuînd cu capacitatea de producție a secțiilor și ajungînd la stabilirea capacității de producție a întreprinderii.

Capacitatea de producție Q, stabilită pentru fiecare aparat, instalație, agregat etc., reiese cunoscînd următoarele:

— caracteristica dimensională (funcțională) a utilajelor, k_T;

— norma tehnică de utilizare intensivă, N_{Ti};

— norma tehnică de utilizare extensivă, N_{Te};

$$Q = k_T \cdot N_{Ti} \cdot N_{Te}.$$

Gradul de utilizare a capacității de producție γ rezultă cunoscînd producția efectivă P (planificată sau realizată):

$$\gamma = \frac{P}{Q} = \frac{k}{k_T} \cdot \frac{N_i}{N_{Ti}} \cdot \frac{N_e}{N_{Te}} = \gamma_k \cdot \gamma_i \cdot \gamma_e , \quad (\leqslant 1)$$

în care:

$P = k \cdot N_i \cdot N_e$;

k este caracteristica utilajului în funcțiune;

N_i — norma tehnico-economică de utilizare intensivă (productivitatea medie a utilajului);

N_e — norma tehnico-economică de utilizare extensivă (timpul de funcționare efectivă);

γ_k, γ_i, γ_e — gradul de folosire parțială a mărimii optime a factorilor care condiționează capacitatea.

Prin determinarea acestui indicator, se pot evidenția rezervele interne de producție R, privind folosirea fiecărui utilaj, instalații etc., datorită incompletei utilizări intensive ($r_i = 1 - \gamma_i$), extensive ($r_e = 1 - \gamma_e$) și parcului de utilaje ($r_k = 1 - \gamma_k$):

$$R = 1 - \gamma = r_i + r_e + r_k - (r_i \cdot r_e + r_i \cdot r_k + r_e \cdot r_k) \quad (< 1)$$

Exemplul 1: pentru obținerea acidului sulfuric de camere, utilajul de bază al instalației îl constituie camerele (sau turnurile) de absorbție. Cu ajutorul datelor din exemplele urmărite, capacitatea de producție a instalației este:

$Q = 2\,000\ m^3 . 332$ zile/an $. 24{,}5\ kg/m^3 . 24\ h =$
$= 16\,500$ t/an.

Dacă producția obținută a fost 12 000 t/an, rezultă gradul de utilizare a capacității de producție, precum și rezervele de producție, astfel:

$$\gamma = \frac{12\,000}{16\,000} = 0{,}724(72{,}4\%);$$

$$R = 0{,}276(27{,}6\%) \rightarrow 4\,500 \text{ t/an.}$$

Exemplul 2: pentru o instalație de electroliză a NaCl se cunosc următoarele:

— numărul celulelor instalate, 100; numărul celor în funcțiune, 92;

— caracteristica funcțională a instalației, 25 kA intensitatea de lucru;

— norma tehnică extensivă 350 zile/an; zile efectiv lucrate, 340 zile/an;

— norma tehnică intensivă 1,492 kg NaOH/kAh. celulă; productivitatea efectivă: 1,3 kg/kAh . celulă;

$Q = 100 \times 25 \times 350 \times 24 \times 1{,}492 = 31\,350$ t/an (NaOH);

$P = 92 \times 25 \times 340 \times 24 \times 1{,}3 = 24\,400$ t NaOH/an;

$\gamma = \dfrac{24\,400}{31\,350} = 0{,}78$; $(\gamma_k \cdot \gamma_i \cdot \gamma_e = 1 \cdot 0{,}873 \cdot 0{,}92)$;

$R = 1 - \gamma = 0{,}22$ (22% sau ~ 7 000 t/an).

În întreprinderi, activitatea productivă reprezintă rezultatul interacțiunii unor procese complexe, desfășurate în secții și utilaje de bază și auxiliare, în faze tehnologice succesive și paralele ș.a.; aceasta face necesară compararea capacităților de producție determinate pentru fiecare loc de producție. Sinteza tuturor calculelor privind capacitatea de producție se concretizează în balanțele de capacități, care se alcătuiesc pentru toate verigile producției pentru care s-au determinat capacitățile de producție; se fac astfel balanțe pentru instalațiile de producție (linii de fabricație), precum și pentru secțiile productive, comparîndu-se capacitatea fiecărui utilaj cu capacitatea utilajelor de bază conducătoare. Determinarea capacității de producție a unei întreprinderi (secție, instalație) constă în alegerea sectorului (agregatului, utilajului) sau sectoarelor principale conducătoare, a căror capacitate va exprima capacitatea întreprinderii (secției, instalației) și față de care se vor putea determina, prin balanța de capacități, secțiile (agregatele, utilajele) cu capacitate deficitară sau excedentară.

Exemplu: pentru sectorul de metalurgie a cuprului din cadrul unui combinat, se cunosc următoarele:

A — în secția de prăjire a concentratelor cuproase crude, capacitatea de producție a utilajului conducător (cuptoare Schrom) este de 20 000 t concentrat prăjit/an;

B — în secția de aglomerare, capacitatea utilajului conducător (cuptoare Dwight-Loyd) este de 16 500 t aglomerat cupros/an;

C — în secția pentru obținerea matei cuproase, capacitatea utilajului conducător (cuptoare Watter-Jacket) este de 18 000 t mată/an;

D — în secția de afinare, capacitatea utilajului conducător (convertizoare) este de 12 000 t cupru negru/an;

E — în secția de electroliză, capacitatea celulelor este de 10 000 t cupru electrolitic/an.

Din rețetele optime de fabricație, stabilite pentru condițiile fabricației în întreprindere (și fundamentate cu datele din bilanțurile parțiale de materiale privind fazele procesului tehnologic), consumurile specifice minime de semifabricate rezultă: 0,8 t concentrat cupros prăjit propriu/t aglomerat; 1,2 t aglomerat cupros propriu/t mată cuproasă; 1,4 t mată cuproasă proprie/t cupru negru; 1,2 t cupru negru propriu/t cupru electrolitic.

Pe baza datelor stabilite, capacitatea de producţie a secţiilor se poate echivala în produs finit — cupru electrolitic — şi poate fi comparată pe întreaga întreprindere:

$$Q_A = \frac{20\,000 \text{ t/an}}{0{,}8 \cdot 1{,}2 \cdot 1{,}4 \cdot 1{,}1} = 13\,500 \text{ t/an};$$

$$Q_B = \frac{16\,500 \text{ t/an}}{1{,}2 \cdot 1{,}4 \cdot 1{,}1} = 8\,950 \text{ t/an};$$

$$Q_C = \frac{18\,000 \text{ t/an}}{1{,}4 \cdot 1{,}1} = 11\,700 \text{ t/an};$$

$$Q_D = \frac{12\,000 \text{ t/an}}{1{,}1} = 10\,900 \text{ t/an};$$

Q_E (dat) = 10 000 t/an.

Din compararea capacităţilor de producţie în cadrul sectorului, se observă că gradul de utilizare γ este limitat de capacitatea locului îngust (Q_B — 89,5% faţă de Q_E); pe întreg sectorul $\gamma \leqslant 0{,}895$. Aceasta înseamnă că, pentru a obţine o mai completă utilizare a rezervelor interne, trebuie să se pornească de la

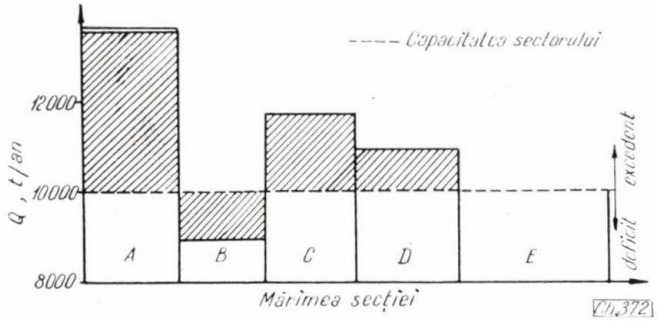


Fig. 3*.

eliminarea locurilor înguste. Dacă presupunem că producţia atinsă în decursul unei perioade a fost de 8 000 t (limitată, cum s-a văzut, de locul îngust determinat), rezervele interne stabilite la justa lor valoare reprezintă:

$$R = 1 - \gamma = 1 - \frac{8\,000}{10\,000} = 0{,}2 \ (20\% \text{ sau } 2\,000 \text{ t/an}).$$

Din aceste rezerve se vor putea folosi în perioada imediat următoare doar:

$$R' = 1 - \gamma' = 1 - \frac{8\,000}{8\,950} = 0{,}1 \ (50\% \text{ din rezervele evidenţiate}),$$

iar restul de-abia după eliminarea locului îngust.

Se observă, de asemenea, că există capacităţi de producţie excedentare pentru majoritatea utilajelor (secţiile *A*, *C* şi *D*), ceea ce poate pune problema sporirii capacităţii de producţie a întregului sector, în urma îmbunătăţirii capacităţii utilajului secţiilor *B* şi *E*.

* Importanţa secţiei (utilaj etc.) se stabileşte ţinînd seamă de rolul utilajelor în procesul tehnologic, de valoarea utilajelor, de numărul muncitorilor ş.a.

Folosirea balanţelor pentru compararea realizărilor optime ale utilajelor din întreprinderi apare eficace în cazul utilajelor distincte neîncadrate sau nemontate în instalaţia sau linia tehnologică. Pentru utilajele montate în flux, în aparatura unui agregat, instalaţii etc., determinările trebuie motivate atent, întrucît rezultatele obţinute chiar în cele mai bune condiţii sînt denaturate de utilajele care limitează fabricaţia; în aceste cazuri, în mod incorect capacitatea de producţie a locurilor înguste se stabileşte drept capacitate de producţie a instalaţiei şi reiese întotdeauna mai mică decît cea efectivă *. Pentru stabilirea corectă a capacităţii de producţie, precum şi pentru fundamentarea tehnico-economică a balanţei de capacităţi, este necesar calculul tehnologic.

Exemplu: în cadrul unei fabrici, pentru obţinerea amoniacului funcţionează o instalaţie pentru care se cunosc următoarele:

— utilajul de bază îl constituie soba de sinteză, avînd volumul catalizatorului de 1,6 m³;

— norma tehnică intensivă determinată statistic, ca productivitate de vîrf, este de 50 t/m³ · 24 h;

— norma tehnică extensivă reprezintă 340 zile/an;

$$Q = 1{,}6 \cdot 50 \cdot 340 = 27\,200 \text{ t amoniac/an}.$$

În urma calculului tehnologic, capacitatea de producţie stabilită pentru cîteva utilaje din cadrul instalaţiei rezultă conform figurii 4.

Din compararea capacităţilor de producţie se observă că faza de purificare limitează utilizarea capacităţii de producţie reale a instalaţiei. Pe baza unui calcul corect reies rezervele reale de producţie.

Dacă se presupune producţia efectivă $P = 26\,000$ t amoniac/an, rezervele aparente R' sînt:

$$R' = 1 - \gamma' = 1 - \frac{P}{Q'} = 1 - \frac{26\,000}{27\,200} =$$

$$= 1 - 0{,}955 = 0{,}045 \ (4{,}5\%).$$

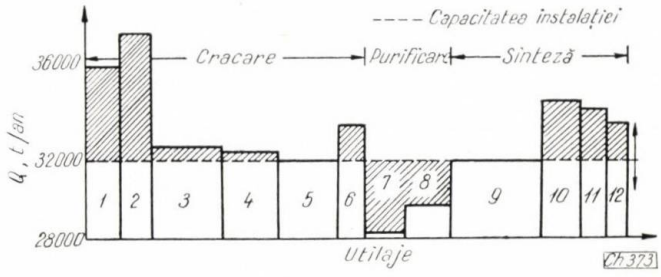


Fig. 4:

1 — preîncălzitor de CH_4; *2* — supraîncălzitor de abur; *3* — sobă de cracare; *4* — sobă de ardere finală; *5* — convertizor; *6* — răcitor de gaze; *7* — compresoare; *8* — turn de spălare a CO; *9* — sobă de sinteză (utilaj conducător); *10* — răcitor de apă; *11* — regenerator; *12* — răcitor final.

Capacitatea reală, precum şi rezervele reale *R*, motivate de creşterea de capacitate (i_Q), sînt:

$Q = 31\,400$ t/an (din datele prezentate);

$$i_Q = \frac{Q}{Q'} = \frac{31\,400}{27\,200} = 1{,}15 \ (+15\%);$$

* Este posibil ca însuşi utilajul de bază conducător în instalaţie să prezinte un loc îngust.

$$R = 1 - \gamma = 1 - \frac{26\,000}{31\,400} =$$

$$= 1 - 0{,}828 = 0{,}272 \ (27{,}2\%);$$

$$i_R = \frac{R}{R'} = \frac{27{,}2}{4{,}5} = 6{,}05.$$

Rezervele reale apar de șase ori mai mari.

Calculul capacității de producție pe instalație, secție sau întreprindere, în general, nu ia în considerare locurile înguste, cu capacitate nesatisfăcătoare față de celelalte utilaje, întrucît s-ar camufla capacități reale de producție.

Aceasta ar face ca, în loc să se caute să se mărească gradul de utilizare a capacității utilajelor respective prin ridicarea capacității locului îngust, să se coboare capacitatea stabilită la nivelul locului îngust.

C. Prin determinarea corectă a capacității de producție, fundamentată de elemente de calcul just dimensionate, se pot stabili bazele științifice ale studiului tehnico-economic al producției desfășurate în cadrul unei întreprinderi în decursul unei perioade. Analiza tehnico-economică a procesului de producție consideră fiecare factor, fiecare element de calcul (evidențiat anterior) și determină gradul de folosire a acestora în cadrul nivelului producției atinse și, totodată, rezervele interne de producție existente în această direcție.

Evidențierea și dimensionarea justă a rezervelor de capacitate de producție permit fundamentarea sarcinilor de producție pentru perioada următoare. Îmbunătățirea nivelului general tehnico-organizatoric al producției se va axa, astfel, pe folosirea rezervelor interne existente, precum și pe măsurile care se introduc în vederea utilizării acestor rezerve; ea se reflectă nemijlocit în dinamica volumului fizic al producției, i_P, determinată de îmbunătățirea utilizării capacității de producție (i_γ — dinamica gradului de utilizare a capacității), a cărei mărime Q a fost corect motivată:

$$i_P = \frac{P_1}{P_0} = \frac{P_1/Q}{P_0/Q} = i_\gamma; \ (= i_{\gamma_k} \cdot i_{\gamma_i} \cdot i_{\gamma_e}). \quad (\leqslant 1)$$

Creșterea volumului fizic al producției întreprinderii, $\Delta_P = i_P - 1$, este condiționată de gradul de mobilizare a rezervelor interne, determinate pentru fiecare perioadă de funcționare a utilajelor: $\Delta_P \leqslant \frac{R}{\gamma}$. Creșterea volumului producției poate atinge, astfel, un ritm important în urma acțiunii pe care o întreprind colectivele de muncă, pentru evidențierea și mobilizarea rezervelor interne.

Exemplu: în fabricația acidului sulfuric (menționată anterior), posibilitățile de creștere a producției, determinate în cadrul unei perioade, sînt:

$$\Delta_P \leqslant \frac{R}{\gamma}; \quad \Delta_P \leqslant \frac{0{,}22}{0{,}78}; \quad (\Delta_P \leqslant 28{,}3\%).$$

Dacă, în urma determinării capacității de producție și a rezervelor existente, se introduc măsuri tehnico-organizatorice care duc la îmbunătățirea utilizării intensive cu 6%, iar a utilizării extensive cu 8% (măsuri privind îmbunătățirea calității materiilor prime, eliminarea pierderilor în fabricație, reducerea timpului de opriri etc.), dinamica producției este:

$$i_P = i_\gamma = i_{\gamma_i} \cdot i_{\gamma_e} = 1{,}06 \cdot 1{,}08 = 1{,}145;$$

$$\Delta_P = i_P - 1 = 0{,}145; \left(= 14{,}5\% \leqslant \frac{R}{\gamma}\right) \text{ ș.a.}$$

Utilizarea maximă a capacității de producție trebuie urmărită sistematic în folosirea instalațiilor ș.a., pe baza rezervelor existente, determinate asupra tuturor factorilor care condiționează și influențează mărimea ei: utilizarea intensivă (iar asupra acesteia: randamentul maxim, umplerea optimă a utilajului etc.), utilizarea extensivă (iar asupra acesteia: reducerea opririlor etc.) ș.a. Introducerea tehnicii noi, îmbunătățirea procesului tehnologic, a rețetelor folosite, lichidarea locurilor înguste ș.a. determină caracterul dinamic al factorilor menționați și condiționează îmbunătățirea utilizării capacității de producție și creșterea volumului producției în cadrul întreprinderii chimice; după cum a reieșit din exemplele date, acești factori pot condiționa chiar sporirea capacității de producție, ceea ce impune recalcularea periodică a acesteia.

ÎN CAPITALĂ, LA LIBRĂRIILE CARTEA RUSĂ DIN CALEA VICTORIEI NR. 42 ȘI LIBRĂRIA NOASTRĂ NR. 17 DIN BD. G-RAL MAGHERU 6–8, SE PRIMESC COMENZI DE CĂRȚI DE SPECIALITATE DIN ȚĂRILE SOCIALISTE. CELOR INTERESAȚI LE STAU LA DISPOZIȚIE CATALOAGE ȘI PROSPECTE ALE EDITURILOR RESPECTIVE.

Stadiul actual al chimiei îngrăşămintelor fosfatice

Minereurile fosfatice sînt alcătuite din fluofosfat de calciu, conţinînd în diferite proporţii carbonat şi sulfat de calciu sau de magneziu, silicaţi şi cantităţi mici de ioduri, cloruri, mangan, bor, uraniu, zinc, vanadiu, nichel, crom şi compuşi organici. Conţinutul în fluor şi proporţia între fluor şi P_2O_5 variază în limite largi, după provenienţa minereului.

Compoziţia chimică a unui fluo-fosfo-carbonat de calciu se poate exprima prin formula:

$$Ca_{(3+m+n)}(PO_4)_2F_{2m}(CO_3)_n.$$

La prelucrarea fosforitelor cu acid sulfuric are loc următoarea reacţie:

$$Ca_{(3+m+n)}(PO_4)_2F_{2m}(CO_3)_n + {}_{(3+m+n)}H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow {}_{(3+m+n)}CaSO_4 + 2H_3PO_4 + {}_{2m}HF + {}_nCO_2 + {}_nH_2O. \qquad (1)$$

Viteza acestei reacţii este relativ mare şi are loc într-un interval de 10—120 min. Acidul fosforic pus în libertate reacţionează încet cu minereul încă nedigerat, prin formarea fosfatului monocalcic monohidratat:

$$Ca_{(3+m+n)}(PO_4)_2F_{2m}(CO_3)_n + {}_{2(2+m+n)}H_3PO_4 + {}_{(3+m)}H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow {}_{(3+m+n)}Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + {}_{2m}HF + {}_nCO_2. \qquad (2)$$

Viteza acestei reacţii este proporţională cu concentraţia ionilor de hidrogen şi este o funcţie logaritmică a reciprocii temperaturii absolute. Compuşii care se formează inhibează reacţia. Solubilizarea P_2O_5 în proporţie de 97—98% durează 2—8 săptămîni, funcţie de temperatura depozitării şi fineţea granulaţiei. Fosfatul monocalcic monohidratat pierde apa în jurul temperaturii de 150°C şi se transformă între 270 şi 300°C în pirofosfat acid, ceea ce trebuie evitat la uscarea superfosfatului simplu şi triplu.

Cercetările au dovedit că fluorul prezent în minereu se degajă sub formă de tetrafluorură de siliciu, şi nu ca acid fluorhidric. Fluorul rezidual în superfosfat provine, pe de o parte, din minereul nereacţionat, pe de altă parte din acidul fluosilicic şi din fluosilicatul de calciu care se formează în timpul reacţiei.

Este de menţionat că extracţia uraniului din minereurile relativ bogate (100—250 p.p.m.) poate fi rentabilă.

La fabricarea superfosfatului simplu, suprafaţa specifică a minereului are un rol important. Aceasta este maximă la minereurile fosfatice din Africa de nord, cifrîndu-se la 15—20 m^2/g. Alţi factori importanţi sînt conţinutul în bioxid de carbon, porozitatea, precum şi proporţia de P_2O_5 solubil în citrat. Fineţea granulaţiei este un factor decisiv la fabricarea superfosfatului simplu. Astfel, un minereu măcinat pe o sită de 100 ochiuri cu un refuz de 80% conţine acid sulfuric liber chiar după un timp de reacţie de două zile, pe cînd acelaşi minereu cu numai 5% refuz, pe aceeaşi sită, este digerat în 10 min.

Necesarul de acid poate fi determinat experimental, prin dizolvarea minereului într-un exces de acid clorhidric, eliminarea excesului prin încălzire şi titrarea acidului legat.

Concentraţia acidului sulfuric folosit în procesul de fabricaţie variază între 65 şi 72%; cantitatea trebuie să fie aleasă astfel încît timpul de coacere să nu fie prelungit peste măsură. Ea variază între 58 şi 67 kg/100 kg minereu. În vederea reducerii timpului de coacere se recomandă folosirea unui exces de acid, prin care se poate asigura concomitent o solubilizare adecvată. În acest caz, excesul de acid fosforic liber se neutralizează cu amoniac, ceea ce îmbunătăţeşte proprietăţile fizice ale produsului finit.

La fabricarea superfosfatului triplu se întrebuinţează în mod normal un minereu cu un conţinut minim de 30% P_2O_5 şi cu un conţinut cît mai redus în fier şi în aluminiu. Acidul fosforic utilizat la prelucrarea minereului trebuie să aibă o concentraţie de 65—75%. Se preferă acidul fabricat pe cale umedă. Din cauza conţinutului redus în sulfat de calciu şi a solubilităţii bune a $Ca(H_2PO_4)_2$, fineţea granulaţiei minereului nu are nici o influenţă asupra procesului de fabricaţie.

La analiza completă a superfosfatului triplu — neglijînd constituenţii secundari — se poate stabili următoarea relaţie:

$$\frac{P_2O_5 + SO_3 + F}{CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1.$$

La evaluarea minereurilor fosfatice care servesc la fabricarea acidului fosforic, trebuie luate în consideraţie atît conţinutul total în P_2O_5 cît şi puritatea acestuia, exprimată prin raportul între P_2O_5 combinat cu calciu şi P_2O_5 total. Diferenţa reprezintă P_2O_5 legat la fier, aluminiu şi magneziu.

La fabricarea acidului fosforic reacţia globală are loc conform ecuaţiei (1). Totodată, prin reacţia acidului sulfuric cu carbonatul de calciu liber se formează sulfat de calciu şi bioxid de carbon, care cauzează spumarea amestecului de reacţie. Acidul fluorhidric degajat formează cu bioxidul de siliciu fie tetrafluorură de siliciu, fie acid fluosilicic.

La formarea acidului fosforic brut se urmăresc solubilizarea cît mai completă a minereului, precum şi obţinerea reziduului solid cît mai uşor filtrabil, care poate fi uşor spălat, prin formarea cristalelor de sulfat de calciu bine dezvoltate.

Obţinerea directă a acidului fosforic concentrat, cu un conţinut de aproximativ 45% P_2O_5, constituie un obiectiv important de cercetare. Procedeele preconizate în acest scop nu au putut fi însă realizate pe scară industrială din cauza dificultăţilor tehnice.

Dintre fosfaţii de amoniu se fabrică în mod normal fosfatul de diamoniu brut, granulat sau pur, cristalizat. Primul se fabrică din acid fosforic obţinut pe cale umedă, prin saturare cu amoniac, într-o proporţie de 90%, a primelor două valenţe ale acidului fosforic. Pentru evitarea pierderilor de amoniac, prin disocierea termică a fosfatului de diamoniu, amonizarea acidului fosforic are loc fie în saturatoare în cascadă, fie într-un aparat de recirculare a amoniacului. Masa de reacţie se granulează prin amestecare cu o cantitate mare de produs uscat, fin măcinat, şi se usucă la cel mult 90°C. Un produs de calitate bună conţine 18% azot şi 50% P_2O_5 asimilabil.

Produsul pur cristalizat se fabrică din acidul fosforic pur, obținut pe cale termică, cu toate că și acidul fosforic obținut pe cale umedă poate fi folosit în acest scop — nu însă fără dificultăți tehnice. Fosfatul de diamoniu cristalizat conține 20—21% azot și 52—53% P_2O_5, cu un adaos mic de dolomită pentru împiedicarea aglomerării cristalelor.

Folosirea acidului azotic la prelucrarea minereurilor fosfatice este foarte frecventă. El se întrebuințează fie singur, fie în combinație cu alți acizi sau ingredienți.

Prelucrarea minereurilor cu acid azotic în combinație cu acid fosforic se recomandă în special în cazul fosfaților bogați în P_2O_5 și săraci în calcar (de exemplu fosfații din Kola). Reacția are loc conform ecuației:

$$Ca_{(3+m+n)}(PO_4)_2F_{2m}(CO_3)_n + {}_{(3+m+n)}HNO_3 + {}_{(1+m+n)}H_3PO_4 \rightarrow \left(\frac{3+m+n}{2}\right)Ca(H_2PO_4)_2 + \left(\frac{3+m+n}{2}\right)Ca(NO_3)_2 + {}_{2m}HF + {}_nCO_2 + {}_nH_2O \quad (3)$$

Azotatul de calciu higroscopic se transformă prin amonizare în azotat de amoniu, iar acidul fosforic în fosfat bicalcic, solubil în citrat de amoniu alcalin:

$$Ca(NO_3)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 + 2NH_3 \rightarrow 2NH_4NO_3 + 2CaHPO_4. \quad (4)$$

Se întrebuințează industrial un acid azotic de 50—70% și un acid fosforic de 40—80%. Uscarea îngrășămîntului are loc cu sau fără adaos de clorură de potasiu. Compoziția produsului finit variază între 10—18% N, 15—35% P_2O_5 și 0—22% K_2O; de exemplu 17—20—0 sau 15—18—10 etc.

Un procedeu interesant îl constituie prelucrarea fosfaților cu acid azotic și cu bioxid de carbon. În mod practic, fosfatul măcinat se prelucrează cu o cantitate suficientă de acid azotic 55—60%, pentru solubilizarea totală a P_2O_5, apoi se adaugă, drept stabilizator, sulfat de magneziu, și masa de reacție se saturează cu amoniac, pînă la $pH=10{,}0$, introducînd concomitent și bioxid de carbon.

Reacțiile principale pot fi exprimate prin ecuațiile:

$$P_2O_5 \cdot 3{,}8CaO + 6{,}6HNO_3 \rightarrow P_2O_5 \cdot 0{,}5CaO + 3{,}3Ca(NO_3)_2 + 3{,}3H_2O \quad (5)$$

$$P_2O_5.0{,}5CaO + 3{,}3Ca(NO_3)_2 + 6{,}6HNO_3 + 1{,}8CO_2 \rightarrow P_2O_5.3CaO + 1{,}8CaCO_3 + 6{,}6NH_4NO_3. \quad (6)$$

Mediul de reacție puternic alcalin permite formarea carbonatului de calciu insolubil. Îngrășămîntul obținut este alcătuit în esență din fosfat dicalcic și din azotat de amoniu; P_2O_5 este insolubil în apă, dar solubil în citrat. Prin adăugare de săruri de potasiu se pot obține îngrășăminte cu un conținut de circa 40% elemente fertilizante, ca, de exemplu, produse de tip 11—9—20 sau 12—12—12.

Acest procedeu este rentabil, fără nici un consum de acid fosforic și cu un necesar de energie și de manoperă destul de scăzut.

Posibilitatea eliminării excesului de calciu prin insolubilizare cu acid sulfuric a fost, de asemenea, studiată.

Proporția acizilor folosiți este arătată prin relația:

$$Ca_{(3+m+n)}(PO_4)_2F_{2m}(CO_3)_n + 2HNO_3 + {}_{(1+m+n)}H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(NO_3)_2 + {}_{(1+m+n)}CaSO_4 + {}_nCO_2 + {}_nH_2O. \quad (7)$$

La neutralizarea masei de reacție cu amoniac se formează un îngrășămînt cu P_2O_5 complet solubil în citrat:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(NO_3)_2 + 2NH_3 \rightarrow 2CaHPO_4 + 2NH_4NO_3. \quad (8)$$

În caz de nevoie se adaugă o sare de potasiu și se granulează. Necesarul de ioni de sulfat pentru eliminarea excesului de calciu poate fi introdus în amestecul de reacție de asemenea sub formă de sulfați alcalini, ca, de exemplu, sulfat de potasiu sau de amoniu. Prin descompunere dublă se formează sulfat de calciu:

$$_{(3+m+n)}Ca(PO_4)_2F_{2m}(CO_3)_n + {}_{(2+m+n)}K_2SO_4 + {}_{2(2+m+n)}HNO_3 \rightarrow CaSO_4 + {}_{2(2+m+n)}KNO_3 + {}_{2m}HF + {}_nCO_2 + {}_nH_2O. \quad (9)$$

Prin amonizarea masei de reacție se formează un amestec din fosfat de calciu și fosfat de amoniu:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + NH_3 \rightarrow CaHPO_4 + NH_4H_2PO_4. \quad (10)$$

Procedeul de prelucrare a fosfaților cu acid azotic cu eliminarea azotatului de calciu din sistem are numeroase variante. Acesta se separă prin răcire fie sub formă tetrahidratată, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, denumit 0—1—4, fie ca azotat dublu de calciu-amoniu, $NH_4NO_3 \cdot 5Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$, denumit 1—5—10, după adăugare de azotat de amoniu.

Eliminarea azotatului de calciu depinde, între altele, de natura minereului, de condițiile prelucrării, de temperatură și de concentrația amestecului de reacție, de raportul $Ca(NO_3)_2 : H_3PO_4$ etc.

Mărirea concentrației acidului azotic favorizează cristalizarea azotatului de calciu. La temperatura de 15°C, fără adaos de amoniac, la folosirea acidului azotic 48%, precipită 18% din calciul prezent în soluție.

Mărind concentrația acidului azotic la 50, 55, respectiv 60%, cantitatea precipitatului crește paralel la 38, 60, respectiv 63%. În condiții similare, în prezență de azotat de amoniu și de acid azotic 70%, se pot elimina la 30°C 75% din calciu.

În mod practic, fosfatul se supune unui tratament cu o cantitate suficientă de acid azotic, pentru punerea în libertate a acidului fosforic, la 65—75°C, timp de 10—15 min, și apoi se introduce acidul rezidual, provenit de la spălarea azotatului centrifugat. Soluțiile calde se introduc în cristalizoare și se răcesc la 25—30°C. Se formează un amestec din fosfat mono- și bicalcic, eliminînd aproximativ 58% din calciul total. Cristalele se spală în centrifugă, pentru recuperarea P_2O_5.

Leșiile-mume conținînd cantități mici de acid azotic liber și de azotat de amoniu se tratează în coloane de saturare cu amoniac gazos. Masa de reacție se solidifică la răcire. Ea conține 30—35% fosfat monocalcic, 4—6% fosfat monoamoniacal, 40—45% azotat de amoniu și 10—15% apă.

Azotatul de calciu poate fi transformat în caz de nevoie, cu ajutorul carbonatului de amoniu, în azotat de amoniu:

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_4NO_3 + CaCO_3. \quad (11)$$

Amestecul obținut poate fi ușor granulat.

Prelucrarea minereurilor fosfatice cu ajutorul acidului clorhidric n-a putut fi încă aplicată industrial, din motive tehnice și de aparatură, cu toate că digerarea oaselor cu acid clorhidric diluat pentru obținerea fosfaților este binecunoscută și utilizată în industrie.

Prin tratamentul termic al minereurilor fluo-fosfo-carbonatice se pot elimina acidul fluorhidric și bioxidul de carbon, rezultînd compuși bazici, comparabili cu zgurele fosfatice.

Prin calcinarea minereurilor la 1 200°C cu cantități stoechiometrice de bioxid de siliciu și de carbonat de sodiu, se poate obține fosfatul mixt $NaCaPO_4$, solubil în citrat alcalin.

Minereurile fosfatice pot fi defluorurate în proporție de 99%, la calcinare, în prezența bioxidului de siliciu și a vaporilor de apă, la 1 500°C. Prin răcirea bruscă a masei de reacție cu apa, se poate obține fosfatul tricalcic, care s-a format în modificație α, ușor asimilabilă.

Prin fuzionarea minereurilor (100 p.) cu oxid de magneziu (30 p.) și bioxid de siliciu (20 p.) se formează o masă vitroasă solubilă, în cea mai mare parte, în citrat neutru. În loc de oxid de magneziu se poate folosi avantajos un silicat de magneziu, ca, de exemplu, olivina sau serpentina. Îngrășămîntul obținut este adecvat mai ales pentru solurile acide.

Prin calcinarea superfosfatului la 1 300°C, întreaga cantitate de fluor se volatilizează, iar prin descompunerea sulfatului de calciu se formează bioxid de sulf, care poate fi folosit la fabricarea acidului sulfuric. Aproape 70% din P_2O_5 este solubil în acid citric.

Prin calcinarea minereurilor fosfatice la 1 400°C în amestec cu sulfat de calciu și cu bioxid de siliciu, se obține un îngrășămînt solubil în citrat neutru, în proporție de cel puțin 90%. Prin alegerea justă a proporțiilor ingredienților se poate evita formarea unui îngrășămînt prea sărac în P_2O_5 și se pot obține gaze reziduale cu un conținut de 3—6% bioxid de sulf.

Prin calcinarea minereurilor cu diverse adaosuri și la diferite temperaturi se poate obține o serie întreagă de termofosfați. Trebuie menționat însă că aparatura necesară fabricației este costisitoare și rentabilitatea nu poate fi asigurată decît în cazul cînd se dispune de un combustibil ieftin.

Raluca Ripan, Gh. Marcu și Gh. Murgu

Aplicarea metodei de analiză prin reflexia radiațiilor β în industrie

La interacțiunea radiațiilor β cu substanța, printre alte fenomene se produce și reflexia radiațiilor (retrodifuzia). Datorită acestui fenomen, la măsurarea substanțelor β-active se mărește viteza de înregistrare a particulelor în funcție de natura suporților pe care sînt depuse. Raportul dintre activitatea sursei cu suport (λ) și activitatea sursei în absența suportului (λ_0) se numește coeficient de reflexie (K_i):

$$K_i = \frac{\lambda}{\lambda_0}.$$

În cazul suporților subțiri (0,1 mg/cm²), reflexia este neglijabilă și crește pe măsură ce crește grosimea suportului reflector, ajungînd la o valoare-limită

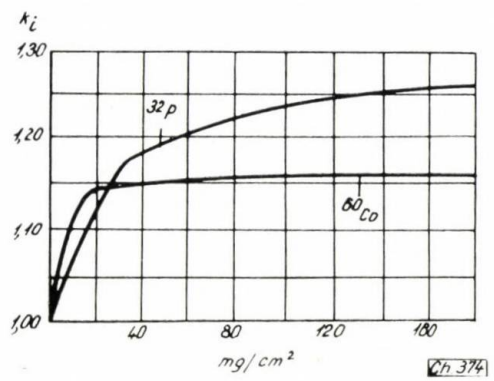


Fig. 1.

numită « valoare de saturație », care este de circa 1/5 din grosimea stratului de absorbție totală.

Intensitatea reflexiei electronilor crește proporțional cu grosimea suportului (fig. 1), cu energia electronilor (fig. 2) și cu numărul atomic al suportului [1] (fig. 3). I. S. K u l i k o v [2] și N. A. B o g d a n o v [3] au arătat că intensitatea radiațiilor β reflectate crește după relația:

$$E^{X}_{\text{reflectat}} = 0{,}243 \cdot Z^{1/3},$$

unde:

$$X = {}^{32}\text{P},\ {}^{90}\text{Sr} \text{ și } {}^{204}\text{Tl}.$$

Această proprietate a radiațiilor β poate fi folosită cu succes la analiza rapidă a sistemelor ce conțin componente cu numere atomice foarte distanțate, în special la sistemele binare.

Metoda de analiză prin reflexia radiațiilor β a fost propusă pentru prima dată de R. A. J u h o w i ț k i.

Din cele expuse se constată că precizia metodei crește cu cît diferența dintre numerele atomice ale componentelor este mai mare. Totodată, așa cum a arată L. J o f f e [4], precizia metodei mai depinde și de energia maximă a radiațiilor β folosite, deoarece proporționalitatea se păstrează numai pînă la energii de 1,0 MeV (fig. 2). Pe de altă parte, este important ca radioizotopul ales ca sursă de radiații să aibă o perioadă de înjumătățire cît mai mare. Dintre radioizotopii β-activi, cei mai indicați în acest scop sînt: ^{204}Tl și ^{90}Sr.

N. A. B o g d a n o v [5] a contribuit la creșterea preciziei metodei intercalînd între substanța reflectoare și detector un filtru de aluminiu, prin aceasta scăzînd influența amestecurilor străine. Acțiunea lui se bazează pe proprietatea relativ mare de pătrundere a radiațiilor reflectate de atomii de element greu, mai mare decît a elementului ușor.

Principial, metoda constă în compararea intensității radiației β reflectate de o substanță cu a unui etalon ce conține aceiași componenți în concentrații cunoscute. Cel mai indicat este să se lucreze cu o serie de etaloane de concentrații diferite și cu ajutorul lor să se traseze curba de etalonare, reprezentînd pe ordonată intensitatea radiației β reflectate

(puls/min), iar pe abscisă concentrația uneia dintre componente. O dată construită curba-etalon pentru un anumit sistem, este suficient a se măsura intensitatea radiației β reflectate pentru o probă necunoscută pentru a stabili rapid concentrația uneia dintre componente. Prin diferență se calculează apoi valoarea celeilalte componente.

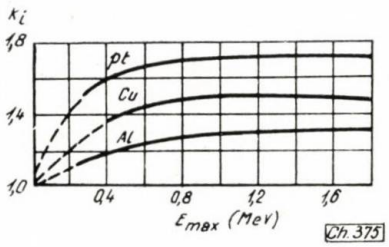


Fig. 2.

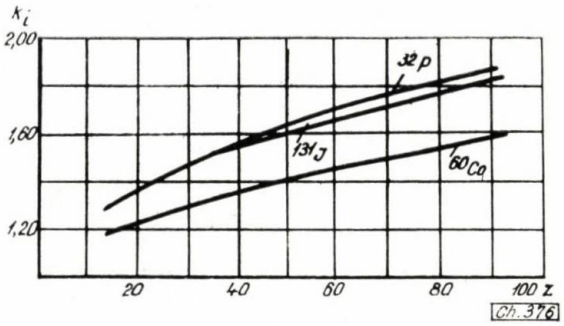


Fig. 3.

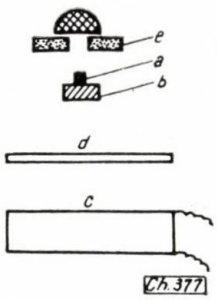


Fig. 4.

Instalația de analiză pentru această metodă se compune (fig. 4) dintr-o sursă de radiații β-active *a*, montată pe un suport de plumb *b*, care nu lasă radiațiile β să pătrundă direct în detector, un detector *c*, o diafragmă *d* și un suport *e*, din plexiglas, pe care se depune proba de analizat.

Din materialul de analizat se confecționează un eșantion sau se pastilează, dacă substanța este pulverulentă, și se depune pe suportul de plexiglas. Analiza se poate face și direct pe blocuri sau piese de material dacă acestea prezintă o suprafață plană, iar suportul de plexiglas este suficient de mare și de gros, astfel ca să nu lase să interacționeze cu radiațiile β decît o anumită suprafață din material.

Pe baza acestei metode, N. A. Bogdanov și V. F. Funke [5] au elaborat metoda de analiză a aliajelor de crom-niobiu, iar V. B. Gaidadîmov și L. I. Ilina [6], metodele de analiză a aliajelor de tantal-niobiu și fier-wolfram. Aceiași autori [7] au pus la punct metoda de determinare a plumbului din sticle, metodă ce se aplică în uzinele din Uniunea Sovietică.

În lucrarea de față se prezintă o primă serie de rezultate obținute la extinderea metodei de analiză prin reflexia radiațiilor β la alte sisteme binare, des întîlnite în industria noastră. Ca sursă de radiații β-active s-a folosit un preparat de ^{204}Tl cu activitate de 15 mC, iar înregistrarea s-a efectuat cu trei contoare Geiger-Müller tip STS-6, montate în paralel.

1. Analiza sistemului plumb-cupru

Pentru construirea curbei-etalon s-au confecționat probe din aliaje cu conținut de 20, 40, 60, 80 și 100% Pb și restul Cu și s-a determinat de fiecare dată reflexia radiațiilor β în puls/min. După aceea s-a determinat reflexia radiațiilor β în cazul unor aliaje necunoscute de Pb-Cu și s-a stabilit compoziția lor. Așa cum arată tabela 1 și figura 5, pentru o variație de 0—100% Pb corespunde o variație de 2 459 puls/min. Cu alte cuvinte, fiecărui procent de plumb îi revin 24,59 puls/min. Acest lucru se poate constata și din analiza diferențelor dintre două etaloane consecutive. Rezultă că metoda se poate aplica cu succes la determinarea cuprului în prezență de plumb cu o eroare sub 1%.

Tabela 1

Pb, %	Intensitatea radiațiilor reflectate, puls/min	Diferența între două probe	Analiza aliajului necunoscut		
			puls/min	Pb, %	Cu, %
0	8 057				
		485	8 299	10	90
20	8 542				
		486	8 782	30	70
40	9 028				
		484	9 269	50	50
60	9 512				
		483	9 756	70	30
80	9 995				
		492	10 253	90	10
100	10 487				
Diferența între extreme	2 459	1% Pb = 24,59 puls/min			

2. Analiza sistemului plumb-staniu

În cazul aliajelor de plumb-staniu, așa cum arată tabela 2 și figura 6, de asemenea este posibilă efectuarea de analize rapide prin reflexia radiațiilor β,

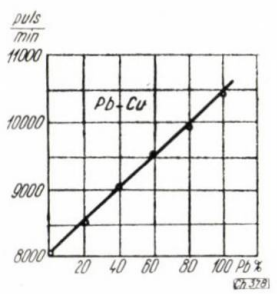


Fig. 5.

Tabela 2

Pb, %	Intensitatea radiațiilor reflectate, puls/min	Diferența între două probe	Analiza aliajului necunoscut		
			puls/min	Pb, %	Sn, %
0	5 792				
		115	5 848	10	90
20	5 907				
		109	5 961	30	70
40	6 016				
		108	6 073	50	50
60	6 124				
		102	6 173	70	30
80	6 226				
		113	6 281	90	10
100	6 339				
Diferența între extreme	547	1% Pb = 5,47 puls/min			

cu o precizie suficient de mare; la o variație a conținutului de plumb de la 0 la 100 % corespunde o variație a intensității radiației β reflectate de 547 puls/min, respectiv 547 puls/min pentru 1 % Pb.

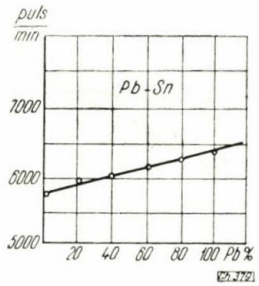


Fig. 6.

3. Analiza sistemului zinc-cadmiu

În ciuda faptului că diferența dintre numerele atomice de masă dintre zinc și cadmiu este de numai 18 unități, în acest caz se obțin rezultate neașteptat de bune, chiar mai bune decît în cazul sistemului

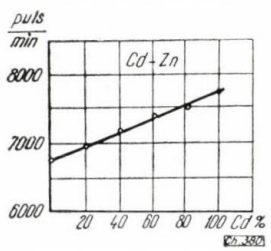


Fig. 7.

plumb-staniu. Astfel, după cum se vede din tabela 3 și din figura 7, la o variație a intensității radiației β

Tabela 3

Cd, %	Intensitatea radiațiilor reflectate, puls/min	Diferența între două probe	Analiza aliajului necunoscut		
			puls/min	Cd, %	Zn, %
0	6 745		6 853	10	90
20	6 957	212	7 051	30	70
40	7 147	190	7 245	50	50
60	7 341	194	7 434	70	30
80	7 531	190	7 633	90	10
100	7 731	200			
Diferența între extreme	986	1 % Cd = 9,86 puls/min			

reflectate de 986 puls/min corespund 9,86 puls/min pentru 1 % Cd. Rezultă că eroarea de determinare este cuprinsă sub un procent.

4. Analiza sistemului PbO-Pb

Deoarece găsirea unei metode pentru determinarea plumbului în litargă (PbO) prezintă un deosebit interes din punct de vedere analitic, s-a urmărit să se stabilească în ce măsură metoda reflexiei radiațiilor β ar putea fi de folos pentru acest sistem. După cum se vede din tabela 4 și din figura 8, pentru o

Tabela 4

Pb, %	Intensitatea radiațiilor reflectate, puls/min	Diferența între două probe	Analiza sistemului necunoscut		
			puls/min	Pb, %	PbO, %
0	6 254		6 274	10	90
20	6 298	44	6 319	30	70
40	6 343	45	6 362	50	50
60	6 382	39	6 402	70	30
80	6 425	43	6 446	90	10
100	6 466	41			
Diferența între extreme	212	1 % Pb = 2,12 puls/min			

variație de un procent plumb corespunde o variație de 2,12 puls/min. Aceasta corespunde la o determinare a plumbului cu o eroare cuprinsă între 1 și 2 %.

Concluzii

Aplicîndu-se metoda de analiză prin reflexia radiațiilor β la o serie de sisteme binare, s-au stabilit următoarele:

a. În cazul sistemelor plumb-cupru, plumb-staniu și zinc-cadmiu se pot face determinări cu o eroare sub 1 %.

b. În cazul sistemului PbO-Pb, plumbul se poate determina cu o eroare cuprinsă între 1 și 2 %. Metoda

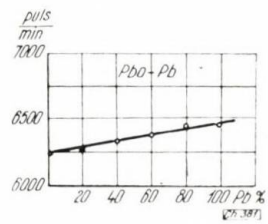


Fig. 8.

prezintă avantajul că nu necesită prelucrări suplimentare ale substanțelor de analizat și se poate efectua numai în cîteva minute.

Bibliografie

1. Alimarin, I. P. Primenenie radioaktivnih izotopov v himiceskom analize, Moscova, 1955.
2. Kulikov, I. S. Disertația, Inst. Stal. M. 1951.
3. Bogdanov, N. A., Reitblat, V. L., Funke, V. F. și Jukowițki, A. A. Sb. Trudov Moskva, Inst. Stal. **34**, 1955.
4. Joffe, L. și Justus, K. În: J. Chem Soc. **5**, 1949, p. 341.
5. Bogdanov, N. A. și Funke, V. F. În: Zavod. Lab. **2**, 1955, p. 181.
6. Gaidadîmov, V. B. și Ilina, L. I. Trud. Komisii po analiticeskoi himii, tom IX (XII), 1958, p. 240.
7. Gaidadîmov, V. B. și Ilina L. I. În: A. N. Anal Himii **4**, 1958, p. 431.

Universitatea „Babeș–Bolyai"-Cluj
Catedra de chimie anorganică și analitică.

Determinarea fotometrică a amoniacului cu reactiv Nessler

Seb. Apostolache

Determinarea cantităţilor mici de amoniac (liber sau legat sub formă de săruri) are o mare însemnătate, pe de o parte în tehnologia chimică pentru urmărirea pierderilor de amoniac (în lichide şi gaze) şi pe de altă parte pentru determinarea amoniacului ca noxă din aerul mediului locurilor de muncă.

În acest sens, literatura de specialitate [1] indică metoda de determinare a amoniacului din aer, cu reactiv Nessler, prin compararea colorimetrică a intensităţii de culoare.

Întrucît metoda vizuală colorimetrică este neprecisă, dînd erori subiective, s-au făcut încercări pentru determinarea fotometrică a amoniacului.

Reactivul Nessler, care conţine sarea complexă $K_2[HgJ_4]$, formează, chiar cu cantităţi mici de amoniac sau ioni NH_4^+, o combinaţie $NH_2 \cdot Hg_2J_2$, sub formă de precipitat roşu-brun.

Aceasta este posibilă datorită constantei de nestabilitate foarte mică a sării complexe $K_2[HgJ_4]$, determinată experimental [2]:

$$\frac{[Hg^{2+}]\,[J^-]^4}{[HgJ_4^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-31}.$$

În literatura de specialitate [1], domeniul concentraţiei în NH_3 pentru determinări colorimetrice este dat pentru scara de 0,002—0,060 mg NH_3/5 ml soluţie de analizat, în care se adaugă 0,2 ml reactiv Nessler.

S-a încercat adaptarea acestei metode, identic, la determinări fotometrice.

Rezultate experimentale

În vederea executării probelor, s-au preparat următoarele soluţii:

a) Reactiv Nessler [3]: în 50 ml apă bidistilată s-au dizolvat 10 g HgJ_2 şi 5 g KJ. Apoi s-a adăugat o soluţie obţinută prin dizolvarea a 20 g KOH în 50 ml apă distilată, s-a amestecat bine şi s-a introdus reactivul Nessler astfel obţinut într-o sticlă de reactiv de culoare închisă.

b) Soluţie-etalon de amoniac obţinută prin dizolvarea a 3,147 g clorură de amoniu într-un litru de apă bidistilată. 1 ml soluţie conţine 1 mg NH_3. Din această soluţie s-a preparat, prin diluţie 1 : 100, o soluţie care conţine 1 ml = 0,010 mg NH_3, respectiv 10 γ.

c) Acid sulfuric de 0,01 *n* (conc. = 10 mval/l).

La un volum de 10 ml soluţie de analizat ce conţine o cantitate cunoscută de NH_3 s-au introdus 0,20 ml reactiv Nessler şi după 5 min s-a fotometrat cu un fotocolorimetru Pulfrich, folosindu-se cuva de 10 mm grosime. Coloraţia soluţiei a fost galben-brună. Determinările s-au făcut pe nouă filtre de lumină, rezultatele fiind redate în figura 1.

Cu toate încercările efectuate, nu s-a putut ajunge la obţinerea unei diagrame fotometrice corespunzătoare, în limitele date de literatură, deşi s-au respectat toate condiţiile de lucru. De aceea s-a studiat influenţa cantităţii de reactiv Nessler, pentru condiţiile de concentraţie respectivă, asupra diagramelor fotometrice de etalonare.

Varianta 1. S-a mărit cantitatea de reactiv Nessler de cinci ori, adică s-a adăugat 1 ml reactiv Nessler, în aceleaşi condiţii

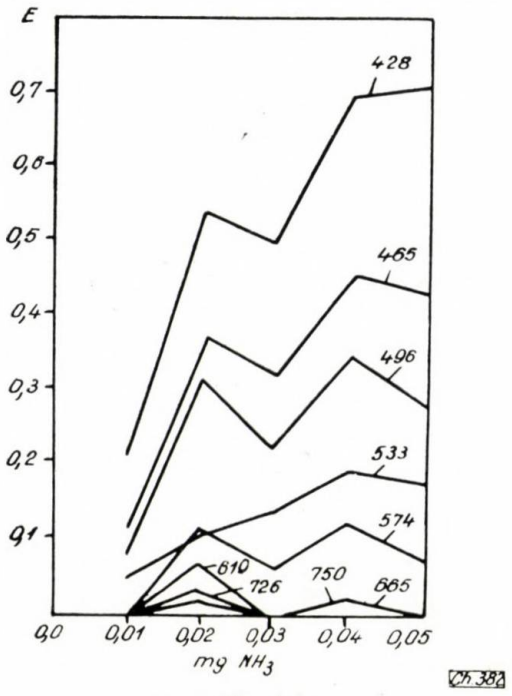


Fig. 1.

de lucru şi de determinare fotometrică (cuva de 10 mm); s-au obţinut rezultatele redate în figura 2.

Se constată marea influenţă pe care o are cantitatea de reactiv Nessler. Astfel, în intervalul 0,010—0,040 mg NH_3 prin filtru de 428 mμ, s-a obţinut o diagramă fotometrică satisfăcătoare.

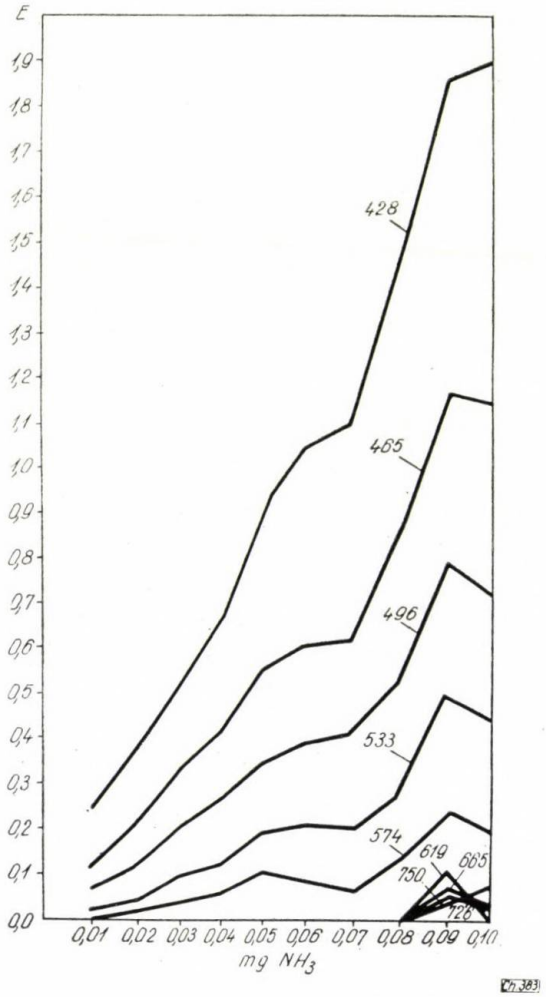


Fig. 2.

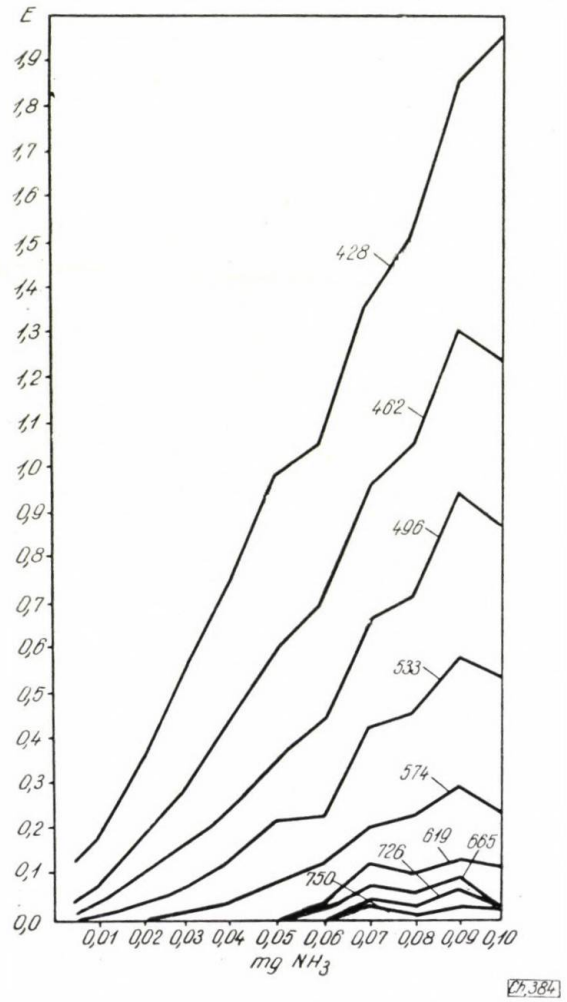


Fig. 3.

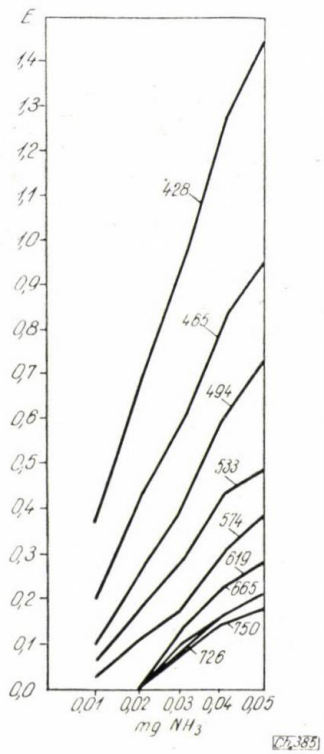


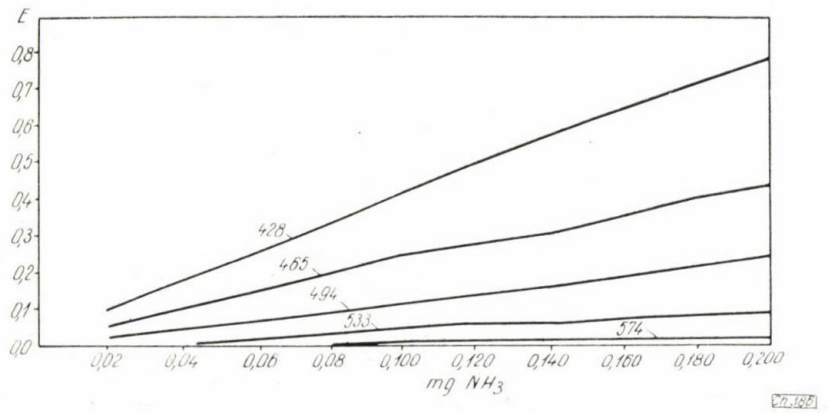
Fig. 4.

Varianta 2. S-a mărit de zece ori cantitatea de reactiv Nessler, adăugîndu-se 2 ml reactiv Nessler, şi s-au determinat extincţiile tot în cuva de 10 mm grosime; rezultatele obţinute sînt redate în figura 3.

Se observă că, în limitele 0,010—0,050 mg NH_3, curba de etalonare prin filtrul de 428 mμ este satisfăcătoare; de asemenea, şi prin filtrul de 465 mμ. Soluţiile de colorimetrare sînt însă slab opalescente.

Varianta 3. S-a mărit de 25 ori cantitatea de reactiv Nessler (de la 0,2 la 5,0 ml), determinîndu-se extincţiile în cuva de 10 mm grosime; rezultatele obţinute sînt redate în figura 4.

Fig. 5.



Soluţiile colorimetrate au f st slab opalescente. Se constată că se obţin curbe de etalonare satisfăcătoare, prin filtrele de 428, 465, 496 şi chiar de 574 mμ, pentru intervalul de concentraţii de 0,010—0,050 mg NH_3 în volum de 10 ml.

Varianta 4. Întrucît prin mărirea cantităţii de reactiv Nessler soluţiile devin slab opalescente, s-au repetat probele de la varianta 3, însă la un volum final de 50 ml (în loc de 15 ml). Extincţiile s-au măsurat folosindu-se cuva de 10 mm grosime.

O importanţă hotărîtoare o are şi modul în care se adaugă reactivul Nessler. Astfel, dacă se introduce rapid cantitatea de reactiv Nessler, se evită formarea de precipitat, şi respectiv opalescenţa, chiar la concentraţii mai mari de amoniac. Apariţia precipitatului se poate constata fotometric prin faptul că apar valori de extincţie apreciabile prin filtrele de lumină din zona roşie (619, 665, 726 şi 750 mμ).

În condiţii de lucru s-au obţinut rezultatele redate în figura 5, valorile extincţiilor fiind citite la 5 min după adăugarea reactivului Nessler.

Se observă că filtrul de lumină de 428 mμ este cel mai corespunzător în limitele 0,020—0,200 mg NH_3, la un volum final de 50 ml. Soluţiile nu devin opalescente nici după 30 min de la adăugarea reactivului Nessler.

De asemenea, s-a studiat influenţa timpului asupra extincţiei, la probele preparate conform variantei 4. Rezultatele sînt redate în figura 6.

Se observă că după 60 min apare opalescenţă pentru concentraţia 0,200 mg NH_3.

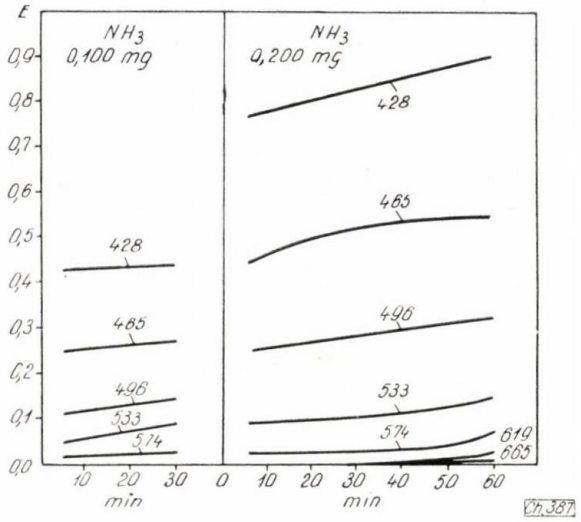


Fig. 6.

Concluzii

Din probele efectuate se constată că determinarea fotometrică a amoniacului cu reactiv Nessler este influenţată de următorii factori:

1) Cantitatea de reactiv Nessler.

2) Volumul final al probei de analizat.

3) Opalescenţa datorită precipitării complexului $NH_2.Hg_2J_3$ şi evitarea ei prin modul în care se adaugă reactivul Nessler.

4) Timpul la care se face citirea extincţiei după introducerea reactivului Nessler.

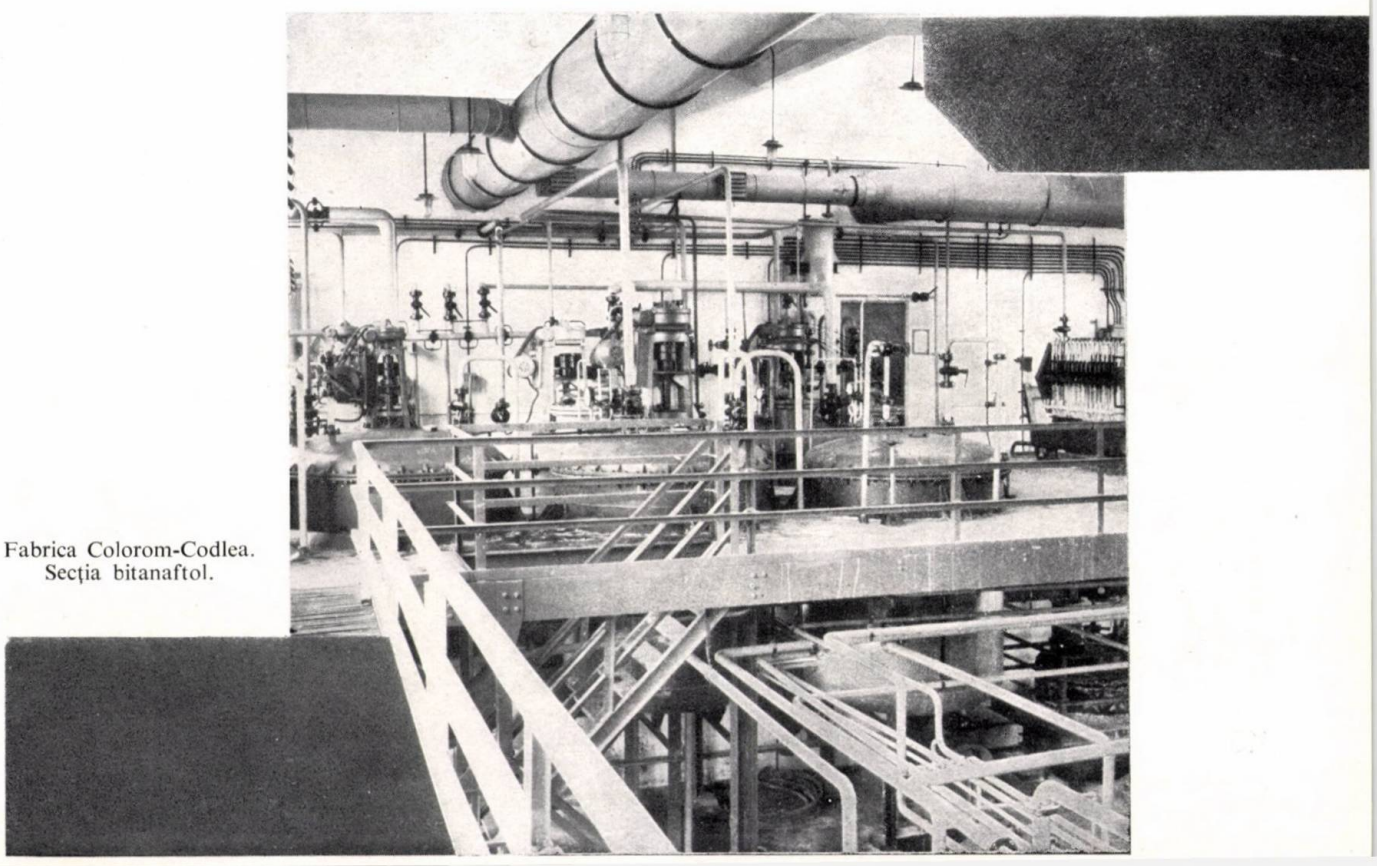
Determinarea fotometrică a amoniacului cu reactiv Nessler se poate folosi în limitele 0,020—0,200 mg NH_3, la un volum final de 50 ml. Se vor introduce 5 ml de reactiv Nessler în mod rapid. Fotometrarea se va face după 5 min în cuva de 10 mm grosime, folosindu-se filtrul de lumină de 428 mμ şi citindu-se extincţia cu fotometrul Pulfrich.

Metoda se poate aplica pentru determinarea amoniacului din aer din punctul de vedere al valorii noxelor, însă în absenţă de H_2S, aldehide şi amine [1].

Pentru dozarea NH_3 din apele naturale [4], întrucît prezenţa ionilor de Fe, Ca, Mg, precum şi a sulfurilor şi a H_2S împiedică determinarea fotometrică, se va proceda astfel: 500 ml apă naturală se tratează cu 20 ml soluţie 5% de acetat de zinc pentru precipitarea ionilor S^{2-} şi apoi cu 5 ml soluţie saturată de carbonat de sodiu. După aceea se filtrează şi se supune distilării; circa 200 ml distilat se prind într-un balon cotat de 250 ml şi se aduc la semn cu apă bidistilată. Se agită bine şi apoi se determină fotometric amoniacul total (liber şi legat) din apă. Rezultatul se dă în mg NH_3/l apă.

Bibliografie

1. Rapotescu, S. şi colab. Ocrotirea sănătăţii muncitorilor din întreprinderi, Editura medicală, Bucureşti, 1957.
2. Grinberg, A. A. Introducere în chimia combinaţiilor complexe, Editura tehnică, Bucureşti, 1957.
3. Kuzneţov, V. I. Reactivi şi produse chimice, Editura tehnică, Bucureşti, 1956.
4. Macarovici, Const. Gh. Chimia analitică cantitativă, gravimetria, Editura tehnică, Bucureşti, 1959.



Fabrica Colorom-Codlea. Secţia bitanaftol.

SCURTE COMUNICARI

R. Socolovschi: **Dozarea rapidă a fosforului din cupru fosforos**

Aliajul cupru fosforos (STAS 2270—51) se fabrică în trei tipuri avînd conţinutul în fosfor cuprins între 8 şi 14%. Prin dizolvarea unei probe de aliaj în HNO_3 şi oxidarea cu $KMnO_4$, tot fosforul din aliaj se găseşte în soluţie sub formă de acid fosforic. Procedînd la o cercetare a diferitelor metode de dozare a ionului PO_4^{3-}, atenţia autorului a fost atrasă de metoda dozării gravimetrice sub o formă de $BiPO_4$, elaborată de C. Liteanu, M. Vancea şi M. Voluşniuc (Studii şi cercetări chim., Cluj, **7**, 101 1956). Aceiaşi autori întreprind şi un studiu comparativ al diferitelor metode pentru dozarea fosfaţilor, ajungînd la constatarea că metoda menţionată prezintă acelaşi grad de precizie ca metoda dozării sub formă de fosfo-molibdat sau fosfat amoniaco-magnezian (Studii şi cercetări chim., Cluj, **8**, 251, 1957).

În prezenta lucrare s-au studiat condiţiile în care are loc aplicarea metodei menţionate la dozarea fosforului din cupru fosforos.

Reactivii necesari sînt:

— acid azotic $d = 1{,}4$ şi 2%;
— $KMnO_4$ soluţie 0,1 n;
— $NaNO_2$ soluţie 10%;
— amoniac soluţie 25%;
— reactiv bismutic: 20 g $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ se freacă într-un mojar cu 20 ml apă; se adaugă 6 ml HNO_3 ($d = 1{,}4$) şi se agită cu o baghetă cîteva minute pînă la obţinerea unei soluţii clare. Se aduce soluţia la 250 ml cu HNO_3 2%. Dacă soluţia nu este perfect clară, se filtrează printr-un filtru cu bandă albastră;
— alcool 95°, eter sau acetonă.

Modul de lucru. 0,3—0,5 g cupru fosforos, sub formă de strunjitură fină, se dizolvă la cald în 10 ml HNO_3 (d=1,4). După eliminarea vaporilor nitroşi se adaugă treptat din biuretă 10 ml $KMnO_4$ şi se continuă încălzirea pînă la precipitarea MnO_2. Se dizolvă precipitatul în cîteva picături de $NaNO_2$, se adaugă soluţiei 30 ml apă rece, apoi amoniac pînă la precipitarea sărurilor bazice de cupru. Se dizolvă precipitatul în HNO_3 ($d = 1{,}4$) adăugat în picături pînă la limpezirea completă a soluţiei, adăugîndu-se un exces de 0,5 ml. Se adaugă 50 ml apă şi se pune paharul la încălzire pe sită de azbest, amestecînd soluţia pînă începe să fiarbă. Peste soluţia fierbinte se picură cu o biuretă sau pipetă aproximativ 25 ml soluţie de reactiv bismutic, agitînd şi controlînd ulterior cu cîteva picături dacă precipitarea este completă. După un scurt timp de depunere, se filtrează prin creuzet filtrant G_4 şi se spală de trei ori cu HNO_3 2%. În continuare se procedează astfel: se spală de patru ori cu cîte 1 ml alcool, apoi de patru ori cu eter şi se trage la trompă în exsicatorul cu vid timp de 10 min. A doua variantă constă în spălarea de patru ori cu acetonă şi uscarea timp de 10 min la 110°C. Precipitatul cîntărit în aceste cazuri corespunde formulei $BiPO_4 . 1/3H_2O$. În lipsă de acetonă sau eter, creuzetul se usucă în etuvă la 180°C timp de 30 min. Precipitatul corespunde formulei $BiPO_4$. Dacă nu se dispune de creuzete filtrante, se procedează la filtrarea prin bandă albastră, spălînd de trei ori precipitatul cu acid azotic 2%. Filtrul cu precipitat se introduce într-un creuzet de porţelan, calcinat şi cîntărit în prealabil, se ţine sub flacără pînă la arderea cărbunelui, apoi se calcinează 5 min. la flacăra oxidantă a becului. După răcire în exsicator se cîntăreşte ca $BiPO_4$.

Factorul de transformare în cazul $BiPO_4 \cdot 1/3H_2O = 0{,}0994$ ($\log F = \bar{2}{,}99972$), iar în cazul $BiPO_4 = 0{,}1019$ ($\log F = 1{,}11824$). Metoda dă rezultate concordante cu metoda cu molibdat şi a fost verificată şi în privinţa concordanţei conţinutului în cupru.

Exemplu: la o probă de cupru fosforos tipul Cu-P 9, s-a găsit Cu 90,82%, P prin metoda menţionată 9,16%, iar prin metoda cu molibdat 9,30%. În privinţa duratei de execuţie s-a stabilit că într-o oră se pot doza cinci probe de cupru fosforos.

H. W. Unterman: **Identificarea nistatinei cu ajutorul tetraclorurii de titan**

Pe lîngă reacţiile de identificare menţionate anterior *, nistatina poate fi identificată cu ajutorul $TiCl_4$. În prezenţa unei soluţii metanolice de $TiCl_4$, nistatina formează la rece o coloraţie galben-brună, care se închide în timp.

Coloraţia se formează, probabil, pe seama porţiunii tetraenice a moleculei nistatinei, componenta de zahar aminat din molecula sa (micosamina) neintervenind în formarea complexului colorat. (Reacţia $TiCl_4$ cu zaharurile aminate înrudite, ca glucozamina, este negativă.) Spectrul de absorbţie în ultraviolet al complexului colorat apare mult modificat faţă de acela al antibioticului pur, păstrînd totuşi un maxim unic de absorbţie la 318 mμ, observat de unii autori * la produsele de descompunere a nistatinei.

Ca şi în reacţia cu $AlCl_3$*, prezenţa apei micşorează mult sensibilitatea reacţiei, încît, chiar prin încălzire, coloraţia formată este mult mai slabă. La tratarea cu apă a complexului brun-maroniu (după 20—30 min de la adăugarea reactivului), se observă apariţia unui precipitat galben amorf, care se redizolvă prin diluarea ulterioară cu metanol. Soluţia rezultată (galbenă) păstrează maximul de absorbţie de la 318 mμ al complexului colorat iniţial.

Modul de lucru. Reactivul de culoare (soluţie metanolică 6% de $TiCl_4$) se pregăteşte cu atenţie, sub nişă (în prezenţa aerului, $TiCl_4$ fumegă intens), introducînd $TiCl_4$ în picături, peste metanol anhidru.

Efectuarea reacţiei de identificare. Într-o microeprubetă se tratează 5—10 mg substanţă cu 0,5 ml reactiv. Apare imediat la rece o coloraţie galben-brună, care se intensifică progresiv în timp, devenind maronie după circa 20 min. Luînd în lucru o cantitate mai mică de antibiotic (1—3 mg), se observă apariţia unei coloraţii galbene, a cărei intensitate creşte în timp. Intensificarea coloraţiei este mai accentuată în primele două ore. Prin uşoară încălzire pe reşou (20—30 s) a probei, imediat după adăugarea reactivului, coloraţia devine maronie.

Specificitatea reacţiei. Reacţia descrisă nu este dată de: streptomicină, penicilină G şi V, procain-penicilină, neomicină, viomicină, polimicină, eritromicină.

Antibioticele tetraciclinice formează complecşi coloraţi prin tratarea soluţiilor lor metanolice cu piridină şi $TiCl_3$ sau $TiCl_4$**. În condiţiile descrise, tetraciclinele formează coloraţii diferite faţă de nistatină. Imediat după adăugarea reactivului (0,5 ml) aureomicina (circa 5 mg) formează coloraţie galbenă, iar teramicina şi tetraciclina, coloraţii portocalii. În decurs de 5—10 min, coloraţia complexului tetraciclinei devine roşie-rubinie, iar a celorlalte două, roşietică. După 1—2 ore, deosebirea nuanţelor acestor complecşi coloraţi se micşorează. Prezenţa apei nu jeneză formarea complecşilor coloraţi ai tetraciclinelor cu $TiCl_4$, iar prin diluare cu apă, soluţiile rămîn clare.

Fabrica de antibiotice Iaşi
Serviciul de cercetări

* Rev. Chim. **12**, 1961, nr. 8, p. 504.

* Doskočilova, D. şi Hess, I. Antibiotiki, **4**, 1959, nr. 1, p. 50—55.

** Weigand F. şi Csendes E. Chem. Ber. **85**, 1952, nr. 1, p. 54; Vogt H. Archiv der Pharmazie **289**, 1956, nr. 9—10, p. 502—508.

În timp ce lucrarea se afla sub tipar, am găsit menţionată în revista sovietică de referate „Himiia sistematiceskii ukazateli statei v inostranîh jurnalah" 1962, nr. 6, p. 73, lucrarea „Studierea şi determinarea colorimetrică a complexului nistatinei cu Ti (IV)" aparţinînd autorilor Mázor L. şi Páray M. (Acta Pharmac. Hung. **32**, 1962, nr. 2, p. 59—62) a cărui conţinut încă nu este cunoscut.

E. Cohn şi O. Maior: **Consideraţii asupra sintezei acidului 2,6-tiantrendiacetic şi a unora dintre derivaţii săi**

Cu toate că tiantrenul a fost sintetizat încă de la sfîrşitul secolului al XIX-lea[1,2], compuşii săi nu au fost studiaţi decît sporadic, constatîndu-se de-abia în ultimii ani o preocupare mai accentuată în această direcţie, datorită faptului că unii derivaţi din această clasă au găsit aplicaţii ca intermediari pentru coloranţi, ca produse farmaceutice, ca insecticide etc.[3–9].

În lucrarea de faţă se propune sintetizarea unor derivaţi ai tiantrenului disubstituiţi în poziţia 2,6 cu scopul obţinerii unor produşi cu posibilă acţiune fiziologică (stimulatori de creştere la plante şi bacteriostatice noi).

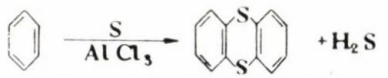
Acidul 2,6-tiantrendiacetic a fost obţinut printr-o reacţie Willgerodt modificată de Kindler[15], de la 2,6-diacetiltiantren, care la rîndul său a fost preparat din tiantren printr-o sinteză Friedel-Crafts. De la acid s-a sintetizat esterul metilic, iar din acesta hidrazida şi etanolamida corespunzătoare.

Încercările fiziologice cu aceste substanţe sînt în curs.

Partea experimentală

I. Sinteza tiantrenului

Dintre numeroasele posibilităţi de sinteză descrise în literatura de specialitate[10–12], a fost aleasă metoda preparării directe din benzen şi sulf în prezenţa clorurii de aluminiu[11]:



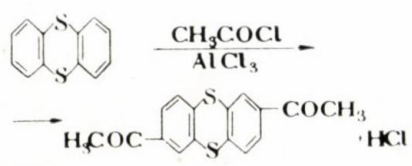
S-au folosit 0,32 moli $AlCl_3$ pentru un atom-gram sulf, obţinîndu-se un randament de 57%, cu un punct de topire de 157°C (158°C [1,2]).

Din reacţie mai rezultă şi difenildisulfura, care se îndepărtează prin spălare cu alcool etilic.

A fost încercată şi metoda de preparare care utilizează diclorură de sulf şi benzen, după Fries şi Vogt[2], obţinîndu-se un randament de 69%, corespunzător cu cel menţionat de autori.

II. Sinteza 2,6-diacetiltiantrenului

Sinteza are loc conform următoarei reacţii:

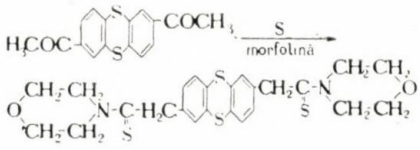


Într-un balon de 1,5 l s-au dizolvat 40 g tiantren în 750 ml sulfură de carbon la 45°C sub agitare. S-au adăugat 48 g clorură de acetil şi apoi, timp de trei ore, s-au introdus treptat 82 g clorură de aluminiu anhidră.

După adăugarea clorurii de aluminiu s-a mai refluxat încă trei ore, şi apoi s-a prelucrat amestecul de reacţie în mod obişnuit, obţinîndu-se 34 g 2,6-diacetiltiantren brut, care a fost spălat cu 200 ml acetonă fierbinte, pentru extragerea diverselor impurităţi formate în cursul reacţiei. După purificări repetate şi recristalizări, din alcool-benzen s-au obţinut 20 g diacetilderivat (randament 35,4%) cu un punct de topire de 174°C (179–181°C [13], 157°C [14]).

Cercetătorii J. Suszo şi A. Rataj-czak[13] au demonstrat că grupările acetil intră în poziţiile 2,6 prin trecerea la derivatul dimetilic al tiantrenului. Punctul de topire mai scăzut obţinut de M. Tomita[14] a fost remarcat şi în lucrarea autorilor citaţi şi se datorează, probabil, unor impurităţi.

III. Sinteza 2,6-tiantrenilacetotiomorfolidei:

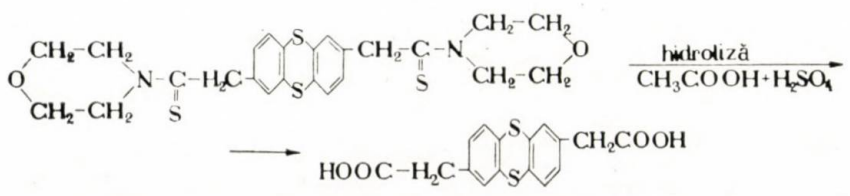


Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 20 g diacetiltiantren, 6,8 g sulf şi 40 ml morfolină. Se refluxează slab pe sită timp de 15–20 de ore. Apoi, amestecul de reacţie se toarnă în jet subţire în 600 ml apă caldă. Se decantează, obţinîndu-se un produs cleios, care se solidifică la temperatura camerei. Substanţa obţinută se mojarează împreună cu 400 ml apă rece şi apoi se filtrează, obţinîndu-se o pulbere cafenie. S-au realizat 33 g produs brut (randament 97%). Produsul a fost purificat prin două recristalizări din toluen şi apoi uscat la 60–70°C. După purificare s-au obţinut 22,5 g corespunzătoare unui randament de 67,4%.

Substanţa se prezintă sub formă de pulbere de culoare galben-închis, cu un punct de topire de 110–117°C. Recristalizări în continuare nu au dus la un punct de topire mai precis. Substanţa este solubilă în benzen, mai ales la cald, puţin solubilă în alcool şi sulfură de carbon şi greu solubilă în eter etilic şi eter de petrol. Analiza chimică reflectă existenţa unor impurităţi:

calculat, %: C = 57,37; H = 5,18; N = 5,58; S = 25,50;
găsit, %: C = 58,67; H = 6,02; N = 6,35; S = 24,66;

IV. Sinteza acidului 2,6-tiantrendiacetic:



Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 27 g 2,6-tiantrenil-acetotiomorfolidă nepurificată şi nerecristalizată, 93,5 ml acid acetic glacial, 14,7 ml acid sulfuric concentrat şi 23,3 ml apă. Se refluxează cinci ore, după care conţinutul se toarnă în 200 ml apă. Se obţine un precipitat alb-gălbui care se filtrează. Precipitatul este spălat cu apă şi dizolvat într-o soluţie apoasă de carbonat de potasiu. Se filtrează din nou şi se reprecipită acidul cu acid clorhidric diluat. Se filtrează din nou şi se spală cu apă, după care acidul 2,6-tiantrendiacetic obţinut este uscat la 60–70°C şi apoi recristalizat din acid acetic glacial. S-au obţinut după recristalizare 10,5 g acid (randament 59%). Produsul este alb-gălbui, solubil în acid acetic la cald, mai greu solubil în acetonă şi alcool. Prezintă solubilitate mică în apă şi eter. Punctul de topire este de 206–208°C. Analiza chimică este următoarea:

calculat, %: C = 57,83; H = 3,61;
găsit, %: C = 57,47; H = 3,83.

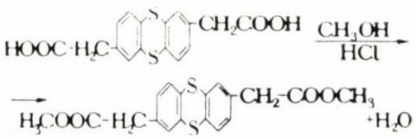
Acidul a fost titrat procedîndu-se în felul următor: s-au cîntărit 0,1149 g diacid şi s-au dizolvat în alcool absolut la fierbere. S-a titrat cu 7 ml KOH *n*/10 cu factorul 0,98 în prezenţă de alkaliblau. Procentele de carboxil sînt următoarele:

Carboxil calculat, %: = 27,11.
Carboxil găsit, %: = 26,86.

De la acid s-a preparat prin neutralizare cu KOH în soluţie alcoolică sarea de potasiu. Acidul a fost dizolvat în prealabil în acetonă. De asemenea s-a preparat sarea acidului cu morfolină.

Ambele săruri prezintă solubilitate accentuată în apă.

V. Sinteza esterului metilic al acidului 2,6-tiantrendiacetic:



Se introduc într-un balon de 100 ml 4 g acid 2,6-tiantrendiacetic şi 100 ml alcool metilic saturat cu acid clorhidric gazos. Soluţia se ţine 24 de ore la rece, după care se îndepărtează excesul de alcool prin distilare. Se alcalinizează cu o soluţie de carbonat de sodiu 20% reziduul rămas în balon şi se extrage cu eter. Extractul eteric se usucă cu clorură de calciu, se filtrează şi se evaporă, obţinîndu-se 2,9 g ester. Din soluţia bazică s-au mai recuperat 0,6 g acid nereacţionat prin acidulare cu acid clorhidric, filtrare, spălare cu apă şi uscare.

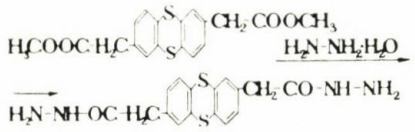
Esterul a fost recristalizat din alcool metilic, obţinîndu-se 2,7 g (randament 62,8%). Se prezintă sub formă de cristale alb-gălbui, cu punctul de topire de 74–76°C. Produsul este solubil în alcool şi eter mai ales la cald şi insolubil în apă. Analiza elementară este:

calculat, %: C = 60,00; H = 4,44; S = 17,77;
găsit, %: C = 60,07; H = 4,75; S = 17,68.

Atît esterul cît și acidul 2,6-tiantrendiacetic în contact cu acidul sulfuric concentrat dau colorații roz-violete.

VI. Sinteza hidrazidei acidului 2,6-*tiantrendiacetic*

Reacția s-a efectuat prin condensarea esterului metilic al acidului 2,6-tiantrendiacetic cu hidrazina:



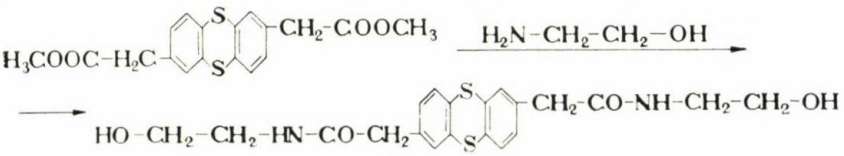
Într-un balon de 50 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 3 g de ester metilic al acidului tiantrendiacetic și 3 ml hidrat de hidrazină 100%. Se adaugă 4 ml alcool etilic absolut și se încălzește 15 min. Apoi se adaugă încă 14 ml alcool absolut și se refluxează o oră. Se răcește la 0°C și se filtrează, obținîndu-se 2,5 g hidrazidă brută, care a fost recristalizată din alcool. După două-trei recristalizări se obțin 1,9 g pulbere albă (randament 63,3%), cu punct de topire 211—212°C.

Produsul este solubil în alcool la cald, puțin solubil în apă și foarte puțin solubil în eter. Analiza chimică este următoarea:

calculat, %:	C = 53,33;	găsit, %:	C = 55,17;
	H = 4,44;		H = 4,75;
	N = 15,55;		N = 15,39;
	S = 17,77;		S = 17,56.

VII. Sinteza N,N'-di(β-oxietil)-2,6-*tiantrendiacetamida*

Compusul s-a obținut prin condensarea esterului metilic al acidului 2,6-tiantrendiacetic cu etanolamina conform reacției:



Într-un balon de 50 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 2 g ester metilic al acidului 2,6-tiantrendiacetic și 10 ml etanolamină. Se refluxează două ore, după care se îndepărtează prin evaporare etanolamina nereacționată și alcoolul metilic rezultat din reacție.

Produsul cleios obținut a fost recristalizat din apă. După purificare a rezultat 1 g pulbere albă (randament 29,4%), cu punct de topire 175—176°C. Substanța este solubilă în apă și alcool la cald. La rece, solubilitatea în acești solvenți scade sensibil. Prezintă solubilitate mică în eter și benzen. Analiza elementară este:

calculat, %:	C = 57,41;	găsit, %:	C = 57,04;
	H = 5,26;		H = 5,72;
	S = 15,31;		S = 15,18;
	N = 6,70;		N = 6,48.

Concluzii

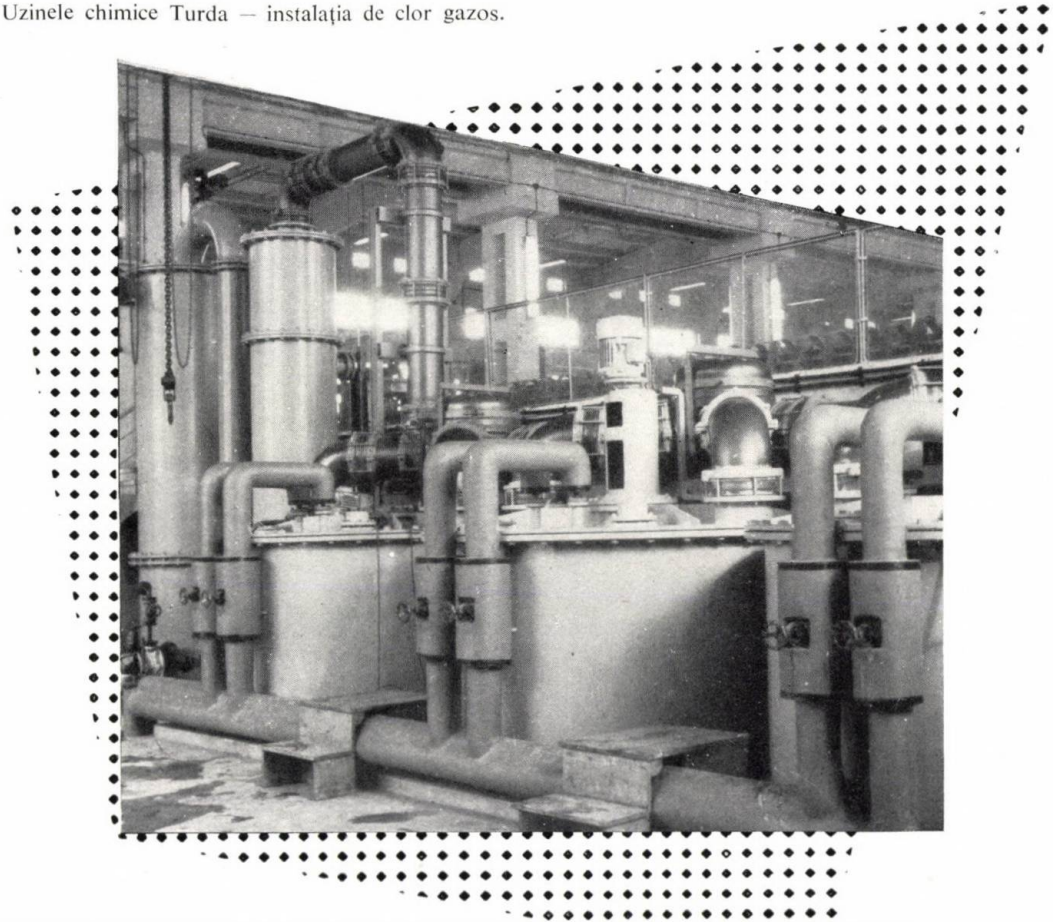
În prezenta lucrare s-au sintetizat și caracterizat cinci compuși nedescriși în literatură, și anume: 2,6-tiantrenilacetotiomorfolida; acidul 2,6-tiantrendiacetic; esterul metilic al acidului 2,6-tiantrendiacetic; hidrazida acidului 2,6-tiantrendiacetic și *N,N'*-di(β-oxietil)-2,6-tiantrendiacetamida.

Bibliografie

1. Kraft, F., Lions, R.E., În: Ber. nr. 29, 1896, p. 435—443.
2. Fries, K., Vogt, W. În: Ann., nr. 381, 1911, p. 312.
3. Kozlov, V.V., Stakovskaia, N. I. În: J.O.H. (U.R.S.S), nr. 16, 1946, p. 1115—1120; C.A., **41**, 1937, p. 2739; C.A. **44**, p. 6645 1950.
4. *** CIBA, Patent suedez nr. 257938, 1949.
5. Butner, R. B., Brown, J. M., Patent S.U.A. nr. 2480220, 1949. În C.A. **44**, 1950, p. 1142.
6. *** CIBA, Patent suedez nr. 243008. 1946. În: C.A. **43**, 1949 p. 5966.
7. Geigy, J. R. Patent suedez nr. 246916, 1947. În: C.A. **43**, 1949, p. 4420.
8. Sutter, P., Kern, W. Patent S.U.A. nr. 258344, 1952. În: C.A. **46** 1952, p. 4243.
9. Călărășanu, M., Wasserman, N., Weitman, R. A II-a sesiune de comunicări științifice I.C.C.F., București, martie 1961.
10. Bergman, E., Tschudnowsky, M. În: Ber. nr. 65, 1932, p. 457.
11. Dougherty, G. și Hammond, P. D. În: J. Am. Chem. Soc. 57, 1935, p. 117.
12. Cullinane, N. M., Davies, C. G. În: Rec. trav. chim. 55, 1936, p. 881.
13. Suszo, J., Ratajczak, A. În: Bull. Acad. Polon. Sci., Seria chim. geol. și geografie, nr. 7, 1959, p. 275—278.
14. Tomita, M., Journ. Pharm. Soc. Japan **58**, 1938, p. 139. În: C.Z. I, 1939, p. 3892.
15. Vogel, A., Practical organic Chemistry, London, Longmans, ed. 1961.

Lucrarea a intrat în redacție la 10.08.1962.

Uzinele chimice Turda — instalația de clor gazos.



NOUTĂȚI tehnico-științifice

O nouă uzină pentru fabricarea acidului fosforic pe cale umedă a fost recent pusă în funcțiune. Instalația este continuă și dispune de o capacitate de producție de 70 t/P_2O_5. Roca fosfatică măcinată este trimisă continuu împreună cu acidul sulfuric în reactor, în care este amestecată cu ajutorul unor agitatoare puternice. Masa de reacție este apoi filtrată pentru a separa soluția de acid fosforic de sulfatul de calciu format. Soluția de acid astfel obținută este concentrată pînă la 52% P_2O_5 și folosită apoi la fabricarea îngrășămintelor fosfatice. Pentru realizarea unei extracții optime a fosforului din roca fosfatică și obținerea unui sulfat de calciu ușor filtrabil, și în același timp ușor de spălat, în vederea reducerii la minimum a cantității de P_2O_5 ce se pierde prin reținere pe sulfatul de calciu, s-au luat următoarele măsuri pentru buna funcționare a instalației:

— admisia celor doi reactanți (roca fosfatică și acidul sulfuric) se face în mod uniform și în cantități bine stabilite;

— controlul excesului de ioni SO_4^{2+} în masa de reacție se efectuează continuu;

— se controlează continuu temperatura de reacție.

Un procent ridicat de sulfați solubili în reactor duce la formarea unor aglomerate aciculare de ghips, care se filtrează cu ușurință, dar care sînt greu de spălat. La o concentrație ceva mai redusă de sulfați în reactor se formează cristale de ghips individuale, rombice, care se filtrează și se spală ușor. Pentru asigurarea formării continue a acestui ultim tip de cristale s-a constatat că excesul de acid sulfuric liber în masa de reacție trebuie să fie de 2%. O reducere a excesului de acid sulfuric sub această limită duce la formarea unor cristale plate de ghips, greu de filtrat și greu de spălat. Reactorul în care are loc acest proces este confecționat din oțel cauciucat și dotat cu șase agitatoare. Fluxul tehnologic este astfel organizat încît masa de reacție rămîne în reactor nouă ore și jumătate. Pentru evacuarea căldurii de reacție degajate la formarea acidului fosforic, temperatura se menține sub 80°C, prin suflarea unui curent de aer de joasă presiune la suprafața masei de reacție. Acest aer antrenează o mare parte din vaporii de apă din reactor, concentrîndu-se astfel soluția de acid fosforic. Acidul sulfuric utilizat are o concentrație de 93% și este amestecat înainte de introducerea în reactor cu acidul fosforic diluat rezultat de la a doua filtrare. Separarea ghipsului din masa de reacție este realizată în mod continuu cu ajutorul unui filtru rotativ orizontal, care funcționează sub vid. Ca mediu de filtrare se folosesc țesături de saran sau de polipropilenă. Stratul de ghips evacuat de pe filtru este spălat continuu în contracurent, de două ori cu acid diluat și o dată cu apă caldă, pentru a extrage acidul fosforic inclus. Soluțiile rezultate sînt amestecate cu acidul sulfuric înainte de introducerea în reactor.

Soluția de acid fosforic rezultată de la prima filtrare, conținînd 32% P_2O_5, este depozitată într-un rezervor în care este decantată pentru depunerea eventualelor urme de ghips ce au scăpat la filtrare. Această operație este foarte importantă, întrucît la concentrarea ulterioară urmele de ghips creează dificultăți mari.

Concentrarea soluției de acid fosforic de la 32% P_2O_5 la 52% P_2O_5 are loc într-un evaporator cu un singur efect sub vacuum, cu circulație forțată a acidului prin schimbătorul de căldură al acestuia. Circulația forțată a soluției de acid fosforic are următoarele avantaje:

— este necesară o suprafață de schimb de căldură mai mică;

— se micșorează posibilitatea acumulării unui acid suprasaturat în zona de fierbere;

— se realizează un acid cu concentrație mare.

Schimbătorul de căldură funcționează la temperatura de 84°C și la presiunea de 75 mm col. Hg.

Pentru a asigura un randament optim în P_2O_5 obținut în acidul fosforic față de conținutul inițial al rocii trebuie evitată formarea în reactor a fosfatului dicalcic insolubil, care are loc la scăderea excesului de acid sulfuric în reactor sub limita prescrisă. În acest scop, ghipsul filtrat este periodic analizat.

Întrucît unele impurități din roca fosfatică — cum ar fi, de pildă, oxizii de fier și de aluminiu — sînt solubilizate în timpul reacției de formare a acidului fosforic sub formă de fosfați, care se pot depune pe conducte după concentrarea acestuia, înfundîndu-le, majoritatea conductelor din instalații sînt montate în dublu, pentru ca, în timpul funcționării unui circuit, celălalt să poată fi spălat. Filtrele sînt, de asemenea, astfel programate, încît fiecare este spălat timp de o oră din 24 de ore.

Întreaga instalație funcționează cu doi oameni pe schimb, un operator și un ajutor. Rolul principal al acestora este să ia probe din reactor la fiecare oră. Din aceste probe, ei determină conținutul de sulfat cu ajutorul clorurii de bariu, citind volumul precipitatului centrifugat, procentul de substanțe solide, precum și concentrația acidului fosforic rezultat prin determinarea densității. În afara celor doi salariați pe schimb, instalația mai are un operator pe zi, care încarcă buncărul de fosfați și rezervorul de acid sulfuric pentru consumul de o zi. Deșeurile de fabricație: ghipsul, fluorul și vanadiul, nu sînt valorificate din motive economice. Urmărirea debitului de reactanți, a temperaturilor, a nivelului lichidelor, a presiunilor, a amperajului motoarelor, precum și a funcționării întregii instalații este făcută de la un panou central, prevăzut cu dispozitive de alarmă, care acționează automat în cazul oricărei defecțiuni.

★

Fabricarea anhidridei ftalice prin oxidarea naftalinei cu aer în pat fluidizat în prezență de catalizator de vanadiu cîștigă din ce în ce mai mult teren în industrie.

În literatura de specialitate recent a apărut descrierea unei noi instalații care folosește acest procedeu. Naftalina lichidă este introdusă lateral la partea inferioară cilindrică a reactorului, prevăzut cu fund conic. Prin fundul reactorului se introduc catalizatorul fierbinte și aerul, care vaporizează instantaneu și oxidează naftalina introdusă. Datorită faptului că se realizează un amestec foarte intim între vaporii de naftalină, catalizator și aer, în zona de reacție se obține o temperatură uniformă, care se menține controlat între 343 și 385°C în funcție de calitatea materiei prime și de raportul dintre aceasta și cantitatea de catalizator folosită. Masa de reacție este evacuată pe la partea superioară a reactorului. Catalizatorul antrenat este separat din masa de reacție cu ajutorul unor filtre speciale și reintrodus în reactor. Anhidrida ftalică brută este condensată prin răcirea gazelor rezultate din reacție și separată sub formă solidă sau lichidă. Produsele necondensabile din gaze (azot, oxigen, bioxid de carbon) sînt evacuate în atmosferă după ce au fost trecute în prealabil printr-un scruber în care au fost spălate cu apă.

Anhidrida ftalică brută este supusă purificării în proces discontinuu, prin distilarea în vid. Catalizatorul uzual folosit la oxidarea naftalinei este oxidul de vanadiu pe suport de silicagel.

Prin adaos de sulfat de potasiu se previne tendința de formare a altor produse de oxidare a naftalinei, ca naftochinona sau anhidrida maleică. Particulele de catalizator trebuie să aibă mărimea între 0 și 300 microni și o formă neregulată rezultată prin măcinare sau prin uscare prin pulverizare, în acest din urmă caz rezultînd niște particule microsferice. Acțiunea catalitică a oxidului de vanadiu se bazează pe modificarea valenței vanadiului între 4 și 5. Dacă în catalizator se găsește o cantitate prea mare de vanadiu tetravalent, activitatea acestuia este redusă. Naftalina întrebuințată poate fi provenită din cărbune, admițîndu-i-se un conținut de sulf de maximum 1%; peste această limită, conținutul de sulf influențează negativ activitatea catalizatorului, respectiv randamentul de oxidare. În cazul folosirii unor anumiți catalizatori mai activi, dar în același timp și mai sensibili la acțiunea sulfului, naftalina din cărbune poate fi desulfurată cu ajutorul sodiului metalic. Faptul că la oxidarea naftalinei la anhidridă ftalică gradul de conversie trebuie să fie cît mai apropiat de 100% este determinat de prețul relativ ridicat al naftalinei, precum și de imposibilitatea practică a reintroducerii în circuit a naftalinei neoxidate, datorită creșterii excesive a conținutului în naftochinonă. În practică, randamentul variază, în funcție de natura catalizatorului, între 83 și 89%. În ceea ce privește pericolul de explozie a amestecului de vapori de naftalină: aer, cantitățile excesiv de mari de aer, necesitate de menținerea acestui amestec în afara limitelor de explozie, sînt neeconomice. Prezența însă a particulelor fine de catalizator, care se deplasează cu viteze mari, reduce pericolul de explozie chiar în cazul în care raportul dintre cei doi reactanți se situează înăuntrul limitelor de explozie. Acest fapt se explică prin aceea că mișcarea rapidă a particulelor de catalizator dispersează căldura generată de reacția de oxidare, împiedicînd astfel posibilitatea unei explozii. Practica a confirmat acest fapt, în reactoarele cu pat fluidizat folosite pînă acum la oxidarea naftalinei neproducîndu-se nici o explozie, cu toate că aceste reactoare funcționează în condiții de amestec exploziv.

Filtrele pentru reținerea particulelor de catalizatori rezultate din reactor sînt confecționate din elemente ceramice. Acestea reții particule foarte mici, de ordinul micronilor, care apoi sînt suflate cu aer în reactor. După cîțiva ani de funcționare, aceste filtre s-au dovedit a fi foarte bune, întrucît nu necesită cheltuieli de întreținere. Instalația descrisă, avînd o capacitate de producție de circa 18 000 t/an anhidridă ftalică, a costat circa 3,5 milioane ruble, sumă în care sînt incluse utilajele, instalațiile, licența și șarja inițială de catalizator.

★

Pentru reducerea pierderilor de azot din îngrășămintele introduse în sol, la îngrășămintele azotoase se adaugă mici cantități de cloro-2-(triclormetil)-6-piridină. Acțiunea acestei substanțe constă în distrugerea în sol a bacteriilor din genul *Nitrosomonas*, care oxidează amoniacul la nitrit. Nitrobacteriile existente în sol oxidează mai departe nitriții la nitrați, pe care apoi precipitațiile atmosferice îi dizolvă și îi evacuează din solul în care au fost introduși. Folosirea derivatului de piridină menționat reduce tendința de oxidare a ionului amoniu și micșorează pierderea în azot a solurilor de cultură.

★

Pentru obținerea hidrogenului de mare puritate din hidrogenul industrial, acesta este trecut printr-o serie de celule conținînd ace confecționate din aliaje de paladiu, care au rolul de membrană de difuzie. Hidrogenul poate trece prin membranele de difuzie menționate, impuritățile însă sînt oprite și evacuate cu ajutorul unui curent de hidrogen, la un coș în care sînt arse înainte de a fi evacuate în atmosferă.

★

Pe baza unor studii recent efectuate, ultrasunetele aplicate la evaporatoare măresc indicii de utilizare a acestora, prin îmbunătățirea coeficienților de transfer termic. În cazul filmelor de vapori condensați de-a lungul pereților, ultrasunetele măresc cu 57% coeficientul de transfer termic, la o frecvență de 57 cicli pe secundă și la o amplitudine de 0,5 cm. În aceste condiții, capacitatea evaporatoarelor se poate mări cu circa 30%. În ceea ce privește influența ultrasunetelor asupra formării crustelor, s-a constatat că acestea se desprind de pe suprafața conductelor sub formă de pulberi, mărindu-se astfel coeficienții de transfer. În prezent, cercetările sînt efectuate în scopul folosirii unor frecvențe mai ridicate, în vederea utilizării lor în instalații termice.

★

Pentru transportul materialelor solide sub formă de granule sau pulberi s-a elaborat un nou procedeu simplu, care constă în transportul acestora printr-un tub flexibil, în interiorul căruia sînt prevăzute două spire de oțel cu pas contrar, acționate de un bimotor electric. Cele două spire se rotesc în sens invers, cu viteze diferite. Rezultanta axială a mișcărilor elicoidale ale spirelor asigură aspirarea sau refularea produselor în vrac. Tubul transportor, fiind flexibil, este ușor adaptabil între aparate aflate în poziții dintre cele mai variate, asigurînd astfel un transport etanș fără răspîndirea pulberilor în atmosfera de lucru. Tot datorită flexibilității, dispozitivul poate fi cufundat în vase cu fund plat, pe care le poate goli integral ca o sondă.

Un asemenea dispozitiv, cu un diametru de 70 mm și cu un motor de 7 kW, transportă material pulverulent cu un debit de 10 m^3/h, iar un alt dispozitiv, cu un diametru de 100 mm și cu un motor de 8 kW, transportă 20 m^3/h.

Asemenea dispozitive au început să fie utilizate atît la transportul produselor alimentare pulverulente (făină, zahăr etc.), cît și la transportul cantităților mari de ciment sau de alte materiale pulverulente în instalațiile portuare.

★

Un nou procedeu pentru prepararea tetraclorurii de titan constă din clorurarea compușilor titaniferi în pat fluidizat în prezența cocsului, la temperaturi variind între 800 și 1 300°C. Dacă de exemplu, se lucrează într-un tub de cuarț cu un diametru de 10 cm și cu o lungime de 150 cm conținînd un kilogram de cocs de petrol astfel granulat încît să treacă prin sita cu 200 ochiuri/cm^2, parametrii sînt următorii:

Cu ajutorul unui curent de azot încălzit se ridică temperatura cocsului pînă la 1 250°C. La atingerea acestei temperaturi se înlocuiește azotul cu clorul căruia i se imprimă o viteză de ordinul a 15 cm/s, ceea ce corespunde în cazul dat la un debit de 42 g clor pe minut. În aceste condiții se introduce în reactor minereul titanifer, care avea următoarea compoziție: TiO_2 71%; Fe_2O_3 8,4%; SiO_2 6%; Al_2O_3 6%; MgO + CaO 6,5%. Debitul de introducere a acestuia în reactor este în condițiile date de 28 g/min.

Prin acest procedeu s-a obținut tetraclorura de titan cu un randament de 98% față de titan, respectiv de 85% față de clor.

★

Pentru obținerea nichelului de înaltă puritate, acesta se purifică din soluțiile sărurilor sale prin precipitări selective ale impurităților cu ajutorul etilxantatului de sodiu, a clorurii de tetrafenilarsoniu sau a hipocloritului de sodiu. În soluții conținînd 35 pînă la 70 g/l nichel, 0,02 pînă la 0,09 g/l cobalt și 0,012 pînă la 0,006 g/l cupru sau fier se poate reduce concentrația în toate aceste trei impurități sub 0,002 g/l prin precipitări selective. Astfel, etilxantatul de sodiu s-a dovedit eficace în precipitarea cobaltului și a cuprului, iar clorura de tetrafenilarsoniu la eliminarea cobaltului. După purificare ionii tiocianici trebuie descompuși cu ajutorul clorului pentru a putea trece apoi soluția de nichel la electroliză. Pentru electroliză se folosește un anod de platină și un catod de titan, iar pentru manipularea electrolitului trebuie luate precauții pentru evitarea îmbogățirii acestuia în impurități. În aceste condiții se obține un nichel de 99,99% puritate și care conține mai puțin de 0,001—0,002% cobalt, cupru sau fier. În nichelul astfel purificat nu se găsesc decît urme de aluminiu, magneziu și siliciu, care nu pot fi decelate decît prin metode spectrografice.

Protecția muncii

Unele măsuri de protecție la fabricile de oxigen

O explozie care a avut loc la o fabrică de oxigen din R.F.G. a dus la o serie de învățăminte utile în legătură cu exploatarea instalațiilor de lichefiere a aerului.

Instalația în cauză a fost construită în anul 1953 și a fost utilizată sub capacitatea ei timp de cinci ani. În ultimele douăsprezece luni înaintea exploziei, instalația a fost pusă în funcțiune la capacitatea maximă, producînd un oxigen industrial cu o concentrație de minimum 92%. Instalația funcționa continuu cu o întrerupere de 12 ore săptămînal. În timpul exploatării nu s-au semnalat niciodată dificultăți. La pornirea săptămînală, așa cum se obișnuiește și la alte instalații, se introducea oxigen lichid, dintr-un rezervor, în condensatorul principal. Întreaga instalație a fost verificată înainte de explozie cu cinci zile. La ultima pornire, înaintea exploziei, procesul a decurs absolut normal. S-au semnalat totuși neetanșeități în unele puncte ale regeneratoarelor de azot. Gazul răcit scăpa prin cîteva puncte, iar randamentul de lichefiere a fost redus. Una dintre flanșele unui regenerator de azot trebuia etanșată. În loc să se facă însă această etanșare, s-au desfăcut straturile de izolare termică ale regeneratorului pentru a se ușura accesul la flanșă. S-a constatat, de asemenea, că a apărut o defecțiune la pistonul compresorului la treapta a treia, pentru a cărui reparare producția de oxigen a fost oprită. Pentru a menține restul instalației în funcțiune, aceasta a fost alimentată cu oxigen lichid de la o altă instalație. În decurs de 30 de ore s-au introdus astfel circa 14 000 l de oxigen lichid. Această alimentare a dus la o răspîndire masivă de oxigen gaz în zona de lucru în ultimele două zile de funcționare a instalației înainte de explozie.

Cu puțin timp înaintea exploziei, materialul izolator desfăcut în jurul flanșei neetanșe de la regeneratorul de azot s-a aprins. Acest material conținea și o garnitură confecționată dintr-o fîșie de pînză deasă, impermeabilizată cu cauciuc. S-a dat imediat alarma și s-a intervenit cu extinctoare de mînă. Explozia a avut loc în momentul imediat următor, provocînd moartea a 15 oameni și distrugînd complet instalația menționată. Pentru stabilirea cauzelor exploziei, primele cercetări au fost orientate pe linia posibilității unui contact direct între oxigenul lichid și substanțele organice. În acest sens s-au făcut analize asupra compoziției aerului, constatîndu-se că în condensatoare concentrația în acetilenă nu a depășit 0,025 părți pe milion. Adsorberele de acetilenă au rămas intacte după explozie. S-au analizat apoi probe din oxigenul lichid produs de o instalație amplasată în apropierea aceleia care a explodat, constatîndu-se și la acesta un conținut în acetilenă de 0,005 părți pe milion. Pe baza acestor rezultate, această linie de cercetare a fost abandonată. S-a emis apoi ipoteza că explozia a fost generată de saturarea cu oxigen a pardoselii de lemn, care a provocat la un moment dat o reacție foarte violentă. În final s-a considerat că anumite scăpări de oxigen lichid au aprins garnitura de cauciuc, iar focul din secție a amorsat explozia, datorită îmbibării pardoselii de lemn cu oxigen lichid provenit, de asemenea, din scăpări.

Pe baza anchetei făcute s-au emis următoarele recomandări de tehnica securității în exploatarea instalațiilor de oxigen:

— la instalațiile de oxigen în care există materiale inflamabile, ca pardoseli de lemn sau alte montaje de lemn, instalațiile de fracționare trebuie dotate cu instrumente de măsură montate direct deasupra planșeului de lemn, în așa fel încît să facă imposibilă scăparea oxigenului lichid în timpul funcționării sau în timpul luării probelor;

— în timpul reparațiilor, întreaga instalație trebuie golită, iar dacă apare necesitatea unor suduri sau manipulări cu flacără toate materialele inflamabile din secție trebuie protejate complet împotriva incendiilor. În acest sens se recomandă ca părțile lemnoase sau confecționate din alte materiale inflamabile să fie acoperite cu un strat de zgură, în timpul sudărilor;

— lucrul cu flacără directă în instalațiile de lichefiere a aerului nu trebuie permis decît cu autorizația șefului secției respective și numai după o verificare personală de către acesta a modului în care întreaga instalație a fost golită;

— după terminarea reparațiilor, schelele de lemn sau orice altă piesă din lemn introdusă în secție în timpul perioadei de reparații (scări, scînduri etc.) trebuie evacuate înainte de pornirea instalației;

— orice material izolator folosit la fabricile de oxigen trebuie analizat dacă conține substanțe inflamabile. Dacă conținutul în substanțe inflamabile (rășini sintetice, uleiuri etc.) al materialelor izolatoare depășește 0,5%, materialul nu se va folosi. Aceste condiții se impun pentru izolarea atît a utilajelor cît și a conductelor de oxigen.

Următoarele puncte trebuie îndeosebi supravegheate la pornirea oricărei fabrici de oxigen:

— numărul de operatori care lucrează în asemenea instalații trebuie să fie redus la minimul necesar pentru conducerea și controlul instalațiilor;

— în premisa în care instalația de fracționare este alimentată cu oxigen lichid, această operație nu trebuie să aibă loc pînă nu a fost atinsă temperatura de lichefiere;

— la apariția celei mai mici defecțiuni care poate duce la pierderi sau scăpări de oxigen lichid, întreaga instalație trebuie oprită imediat. În cazul în care apare o scurgere cît de mică de oxigen lichid, acesta trebuie imediat evacuat din instalația de fracționare.

Experimentările făcute ulterior pentru a stabili în ce măsură lemnul îmbibat cu oxigen lichid poate exploda după o expunere ulterioară la aer au dus la concluzia că în instalațiile noi trebuie să se renunțe cu desăvîrșire la folosirea lemnului sub orice formă și în orice scop, ca de altfel și la folosirea oricărui material inflamabil.

Se recomandă ca toate acoperirile termoizolante să aibă un strat exterior metalic. La instalațiile existente se recomandă înlocuirea totală a lemnului sub orice formă, precum și a altor materiale inflamabile, iar pînă atunci se vor lua măsuri suplimentare de supraveghere a etanșeității instalației.

Unele măsuri la manipularea sulfului topit

În S.U.A. a avut loc în ultimii ani o serie de explozii urmate de incendii la transvazarea sulfului topit, care au dus la descoperirea unor fenomene interesante ce se produc în topitură în timpul transvazării acesteia și la stabilirea unor măsuri adecvate de protecția muncii.

În topitura de sulf, substanțele organice existente ca impurități reacționează lent cu acesta cu formarea unui complex solid sulf-carbon și a hidrogenului sulfurat. Hidrogenul sulfurat rămîne dizolvat în sulful topit pînă ce acesta este agitat — fapt ce are loc în timpul transvazării, cînd se poate degaja brusc, formînd cu aerul din recipientul în care se degajă un amestec exploziv. Din experimentările făcute ulterior exploziilor pentru stabilirea cauzelor acestora, s-a constatat că limita inferioară peste care hidrogenul sulfurat formează cu aerul un amestec exploziv este 3,4% deasupra sulfului topit, și nu 4,3% cît este limita uzual dată de literatură, în absența sulfului topit. De asemenea s-a stabilit că, datorită impurităților organice existente, sulfura de carbon rezultată în cantități relativ foarte mici poate constitui o cauză principală de explozie dacă concentrația acesteia în aer depășește 1% la temperaturi de peste 100°C. Sulfura de carbon constituie însă, în rare cazuri, cauza principală a exploziei, întrucît aceasta este descompusă de urmele de vapori de apă la oxid sau bioxid de carbon și hidrogen sulfurat.

Determinările legate de solubilitatea hidrogenului sulfurat în sulful topit în funcție de temperatură au dus la interesanta constatare că, spre deosebire de celelalte gaze, solubilitatea acestuia crește cu temperatura, în loc să scadă acumulîndu-se în masă. Astfel, în timp ce la temperatura de 125°C, 100 g sulf dizolvă 60 mg H_2S, la 200°C 100 g sulf dizolvă 160 mg H_2S.

În acest mod, dacă topitura este ţinută timp mai îndelungat la temperaturi ridicate, se obţin cu uşurinţă soluţii de sulf suprasaturate în hidrogen sulfurat, care, la o răcire bruscă sau mai ales la o agitare, degajă în timp scurt cantităţi relativ mari de hidrogen sulfurat ce pot crea concentraţii ce depăşesc limita de explozie.

În timpul transvazării sulfului, acesta fiind un bun izolator, se încarcă cu electricitate statică, creînd astfel o sursă de autoaprindere.

Pentru prevenirea incendiilor şi exploziilor la manipularea sulfului topit se recomandă următoarele măsuri:

— Punerea la pămînt a rezervoarelor, conductelor, pompelor şi a tuturor instalaţiilor în care se vehiculează acest material.

— Asigurarea unei ventilaţii corespunzătoare a vaselor, rezervoarelor etc., pentru evitarea acumulării de hidrogen sulfurat în interiorul acestora peste limita de explozie. Aerul introdus în aceste recipiente trebuie în prealabil purificat, pentru a se evita introducerea unor cantităţi suplimentare de impurităţi organice generatoare de hidrogen sulfurat. De asemenea, aerul evacuat din aceste instalaţii trebuie purificat înainte de a fi trimis în atmosferă, pentru a nu răspîndi în zonele de lucru hidrogen sulfurat.

Personalul care lucrează cu sulf topit trebuie să poarte măşti, care să reţină hidrogenul sulfurat degajat.

— La instalaţiile în care se manipulează sulful topit trebuie prevăzute dispozitive pentru stingerea incendiilor; în acest sens poate fi folosit cu bune rezultate aburul.

— Periodic, atmosfera din recipienţii de sulf topit trebuie controlată şi menţinută sub limita de explozie a hidrogenului sulfurat (3,4%).

Primele ajutoare la arsuri termice şi chimice. În cazul arsurilor termice, accidentatul trebuie evacuat imediat din zona de căldură, iar îmbrăcămintea arsă trebuie îndepărtată. Zona arsă nu trebuie în nici un caz spălată. Ea trebuie însă apărată de orice fel de iritaţii. După îndepărtarea hainelor, pe zona arsă, accidentatului i se aplică un pansament steril, peste care se pune o faşă uşoară.

În cazul arsurilor pe suprafeţe mai mari, pînă i se acordă accidentatului asistenţa medicală în spital, se acoperă corpul acestuia cu o pătură. Dacă accidentatului îi este sete, i se poate da, după dorinţă, ceai sau apă, dacă nu prezintă arsuri la abdomen sau la cap. Este foarte important să i se acorde accidentatului asistenţa medicală competentă în cel mai scurt timp posibil şi să nu i se aplice pe răni unguente sau pudre diferite, ulterior greu de îndepărtat de către medic, care trebuie să stabilească tratamentul în funcţie de mărimea şi profunzimea arsurilor.

În cazul arsurilor chimice, este foarte importantă îndepărtarea completă a îmbrăcămintei îmbibate cu acizi sau alcalii şi spălarea corpului în zona atinsă cu apă şi apoi cu o soluţie diluată de bicarbonat de sodiu, în cazul arsurilor cu acizi, respectiv cu acid boric, în cazul arsurilor cu alcalii. Se aplică un pansament steril şi se cere imediat concursul medicului. În cazul arsurilor interne provocate prin înghiţirea din greşeală a unor soluţii acide sau alcaline, se diluează conţinutul soluţiilor înghiţite cu apă sau lapte şi se provoacă imediat o vomare. Accidentatul se transportă cu maximum de urgenţă la un punct sanitar, unde i se aplică un tratament adecvat.

Invenţii

Brevet R.P.R.: M.I.P.C. nr. 41342

Biciclo-[2,2,1-hepta-(2,5)-diena]

Colectiv acad. prof. C. D. Nenițescu

Biciclohepta dienа este o hidrocarbură lichidă ai cărei derivaţi au găsit largi aplicaţii ca insecticide, solvenţi, materiale plastice sau numai ca materii intermediare la prepararea vopselelor, explozivilor şi materialelor plastice.

Procedeul industrial cunoscut de fabricare a biciclohepta dienei se bazează pe o condensare Diels-Alder a ciclopentadienei cu acetilenă. Ciclopentadiena reacţionează cu acetilena la temperatura de 150—400°C şi la presiunea pînă la 17,5 at, în mod discontinuu, cu sau fără solvenţi. Randamentul în biciclohepta dienă este de 32—45%.

Ciclopentadiena necesară acestor reacţii este o substanţă nestabilă, care nu se poate conserva ca atare, ci, în general, sub forma dimerului ei, uneori ca tri- şi tetramer, din care ea trebuie regenerată şi folosită proaspăt preparată.

Pentru depolimerizarea dimerului la ciclopentadienă s-au propus diferite procedee şi, în alte cazuri, dimerul — diciclopentadiena — s-a folosit direct în locul monomerului — ciclopentadiena — într-o serie de reacţii care decurg în condiţiile în care diciclopentadiena trece în monomeri (reacţii între diciclopentadienă şi acizii maleic, fumaric etc.).

Pentru obţinerea biciclohepta dienei direct din diciclopentadienă şi acetilenă, colectivul acad. prof. C. D. Nenițescu a căutat evitarea operaţiilor de depolimerizare prealabilă a acestora, după procedeele cunoscute, introducînd direct într-un reactor de oţel diciclopentadienă şi acetilenă. Dimerul crachează la ciclopentadienă, care este fixată de acetilenă, pe măsura formării sale, în condiţii de reactivitate mărită, ceea ce duce la o creştere a randamentului şi a conversiei lor peste valorile cunoscute.

Procedeul se aplică continuu la presiunea de 3—10 at şi la temperaturi de 300—450°C, cu mpi de contact de 1—5 min. În acest fel se evită formarea polimerilor superiori ai ciclopentadienei, reziduurile fiind foarte mici.

Prin aplicarea invenţiei, conversia de trecere obţinută se măreşte la 20—30% şi randamentul este de peste 50%.

Pe lîngă aceasta, inverţia prezintă şi avantajul înlăturării fazei prealabile a depolimerizării diciclopentadienei cu instalaţia respectivă, a cheltuielilor de funcţionare, a pierderilor de la depolimerizare şi manipulare, mărindu-se şi siguranţa în exploatare. În acelaşi timp se obţin randamente mai mari de biciclohepta dienă. Procedeul se va aplica industrial pentru fabricarea Aldotoxului la Combinatul chimic Borzeşti.

Brevet R.P.R. nr. 41331/1959

Procedeu de separare a morfinei din extractele de alcaloizi obţinute din capsule de mac

Invenţia, care face obiectul brevetului R.P.R. nr. 41331/1959 şi ai cărei autori sînt Elisabeta Creangă şi Al. Şerban de la I.C.C.F. Bucureşti, se referă la un procedeu de separare cu acetonă a morfinei din alcaloizii totali obţinuţi din capsule de mac, prin extracţie apoasă, reţinere pe răşini schimbătoare de ioni, cationiţi şi desorbţie prin eluare cu soluţii alcoolice alcaline. Morfina se separă din alcaloizii totali conţinuţi în extractul brut de capsule de mac.

Pentru obţinerea acestui extract brut, procedeul este general, şi anume planta uscată şi mărunţită este extrasă cu apă sau solvenţi organici conţinînd o bază puternică (hidroxid de sodiu, potasiu, magneziu sau amoniu; carbonat de sodiu). Din extractul rezultat, concentrat la temperatură joasă, sub 50°C, în vid, se face separarea alcaloizilor prin diferite procedee, cea mai mare parte eliminînd mai întîi morfina.

Aceasta se face fie prin precipitarea ei cu lapte de var, sub formă de morfinat de sodiu, fie prin acidularea şi concentrarea

extractului apos, urmată de defecarea cu alcool. De asemenea se mai poate separa morfina prin tratarea extractului apos cu alcalii, precipitîndu-se în acest caz alcaloizii totali şi extrăgîndu-se alcaloizii secundari cu benzen, alcool butilic şi cloroform, iar morfina insolubilă se separă prin filtrare. Se mai separă morfina prin precipitarea extractului apos cu alcool metilic şi amoniac, obţinîndu-se un amestec de morfină şi narcotină, morfina separîndu-se prin solubilizarea narcotinei în benzen şi cloroform.

În afară de aceste metode, se mai cunoaşte şi metoda de obţinere a alcaloizilor totali din extracte cu ajutorul răşinilor cationice schimbătoare de ioni. Din amestecul de alcaloizi rezultaţi pe această cale se poate separa morfina de alcaloizii secundari prin adsorbţie pe răşini anionice schimbătoare de ioni.

Atît procedeele bazate pe extracţia cu solvenţi cît şi procedeele cunoscute care folosesc separarea pe răşini schimbătoare de ioni prezintă dezavantaje; primele din cauza multiplelor operaţii, iar celelalte deoarece unele răşini reţin, alături de morfină, şi alt alcaloid, sau duc la randamente slabe.

Procedeul ce face obiectul invenţiei intervine în ultima fază, şi anume extractul din plante se efectuează prin procedee cunoscute, alcaloizii sînt adsorbiţi pe răşini schimbătoare de ioni, cationiţi. De pe aceste răşini alcaloizii sînt desorbiţi cu soluţii alcoolice alcaline, în condiţii curente eluarea făcîndu-se de preferinţă cu alcool metilic amoniacal. Soluţia metalonică se concentrează pînă ce se depun morfina şi alcaloizii secundari. Pentru extragerea selectivă a alcaloizilor secundari, după decantarea soluţiei, conform invenţiei se foloseşte acetona, care separă total morfina de alcaloizii secundari, ce sînt total solubili în acetonă.

Soluţia acetonică care conţine alcaloizii secundari se foloseşte la separarea codeinei, narcotinei şi tebainei, prin procedee cunoscute.

Prin aplicarea procedeului conform brevetului se obţin randamente de 80—82% morfină anhidră faţă de morfina dozată în capsulele de mac.

„Fabrici" de potasă moldovene din secolul al XVII-lea

Creşterea producţiei meşteşugăreşti şi a celei agricole, pe baza dezvoltării forţelor de producţie şi a diviziunii sociale a muncii, duce pe plan economic la formarea primelor pieţe naţionale, care la rîndul lor au favorizat procesul apariţiei statelor centralizate. Ca urmare, în Europa apar condiţiile care duc spre începuturile producţiei manufacturiere. Schimbul se dezvoltă, meseriaşii încep să se diferenţieze, negustorul tinde să se transforme în capitalist industrial, meşteşugarii, pierzîndu-şi orice independenţă, devin cu timpul simpli muncitori salariaţi. Apare diviziunea manufacturieră a muncii, încredinţîndu-i-se fiecărui muncitor o operaţie simplă în care este mai priceput, iar întreprinderea, funcţionînd în aceste condiţii pe baza diviziunii muncii manuale a lucrătorilor săi, tinde să se prefacă în manufactură. Are loc în acest timp şi o serioasă dezvoltare a producţiei manufacturiere preindustriale.

În aceste condiţii istorice se înfiinţează, în Moldova, în secolul al XVII-lea primele potăsării, care furnizează o producţie premanufacturieră rudimentară.

Aceste întreprinderi au un caracter mixt iobago-capitalist, acţionînd asupra bazei iobăgiste feudale pe care se dezvoltă şi aducînd, în concordanţă cu legile progresului social, contribuţia lor la slăbirea şi apoi la dărîmarea acestei baze.

Documente datînd din anii 1652—1670 atestă funcţionarea acestor prime potăsării pe teritoriul Moldovei.

O interesantă relatare asupra lor este dată de călătorul englez Robert Bargrave, care soseşte în Moldova în luna septembrie a anului 1652. După o călătorie prin ţară, Bargrave ajunge la Dracşani, unde îl întîlneşte pe compatriotul său Black. Acesta din urmă locuieşte aici, într-o baracă, în « mijlocul unor păduri », luate în arendă, pentru « facerea potasei », de către patronul său, « domnul Dunbair din Danzig ».

În continuare, Bargrave subliniază că a învăţat în Moldova lucrarea « potasei », pe care pentru prima oară o vede aici. Iată ce scrie el:

« Întîi se arde un soi de copac, numit barrest (ceva asemănător fagului nostru englezesc). Se înmoaie cenuşa 24 ore cu apă, apoi se trage apa într-o covată care înconjoară cuptorul şi are circa 2 fathoms * adîncime şi 7 fathoms lungime. În acel

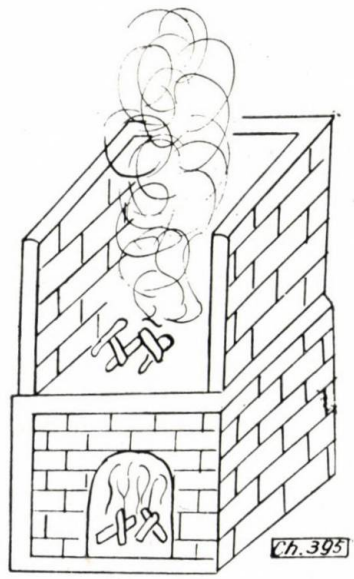


Fig. 1. Cuptor deschis de «făcut» potasă.

cuptor se ard stejari şi copaci de altă esenţă, îngrămădiţi în mod artificial în straturi încrucişate. Flacăra, cum se ridică, se înăbuşă în cenuşă de fag, lăsînd numai lemnul să ardă dedesubt, pînă cînd cele două straturi de deasupra cad la fund. Numai atunci laşi să ardă focul în voie, fără a-l înăbuşi, ca astfel cenuşa de dedesubt să se poată topi. Aşa se dobîndeşte un mineral tare (potasă caustică), de o culoare oarecum sulfuroasă, cu cît mai tare, cu atît mai bun ; dar mai bine este atunci cînd, expus la aer rece numai o oră, se va topi sau cînd, dizolvînd-o în apă, nu arareori o bucată de lemn de merişoară pusă în acea apă va pluti. Aceea se numeşte « Rich ashes » şi constă numai din cenuşă de fag, care, fiind arsă în cuptoare mari, cade prin gratii de fier ca plumbul topit şi se scoate cu anumite linguri. Este însă mult inferioară celeilalte ».

* 1 fathom = circa 17 cm *(n. a.)*.

« Fabrica » de potasă — aşa cum era organizată în secolul al XVII-lea — cuprindea o « secţie » de fierbere, o cameră pentru cenuşă şi cuptorul de calcinare propriu-zis. Principalele utilaje folosite erau vasele de spălare (coveţi), bazinele (în care se colecta leşia), cuptorul, cazanele, ţevile, lopeţile, vătraiele şi răngile de fier.

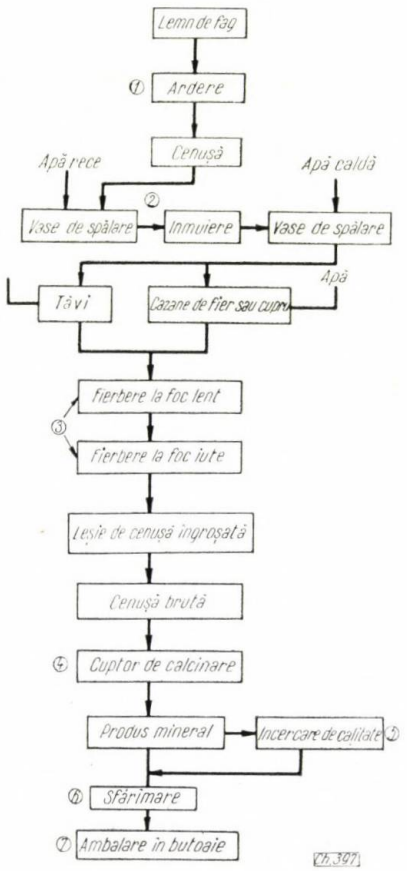


Fig. 2. Proces tehnologic de fabricare a potasei (reconstituire după R. Bargrave şi A. A. Hoffman).

Descrierile care ne-au rămas despre utilajul primelor potăsării întîlnite — începînd din Franţa şi pînă în Rusia şi din Suedia şi pînă în Moldova —, încă din primii ani ai veacului al XVII-lea, stăruie cu multe amănunte în special asupra cuptorului de calcinare. Acesta era, de obicei, situat în centrul unei încăperi, avînd de o parte şi de alta a lui o vatră prevăzută cu un grătar şi fiind despărţit de aceste vetre prin ziduri înalte. În bolta cuptorului propriu-zis erau practicate canale de tiraj, iar încăperea era prevăzută cu ventilaţie, pentru eliminarea vaporilor formaţi.

Ca o variantă se întîlneşte şi un cuptor bicameral în a cărui parte inferioară lemnul era ars pe un grătar prin care cenuşa cădea în « cenuşar ». Pe fundul compartimentului superior al cuptorului se introduceau tăvile, şi aici avea loc calcinarea. Un astfel de cuptor era prevăzut cu o uşă de acces la cenuşar, uşi de tiraj şi uşă de acces la spaţiul de calcinare, fiind terminat la partea superioară a bolţii printr-un coş de evacuare. Uneori există şi a treia variantă — un cuptor bicameral deschis, asemănător celui din figura 1.

Cuptorul pe care l-a văzut R. Bargrave în Moldova aparţinea primului tip, uşor modificat. Pentru prelucrarea cenuşii se utiliza aşa-numita « metodă poloneză », soluţia de cenuşă puternic saturată fiind picurată pe o vatră încălzită pe la partea ei inferioară. Apa se elimina fiind transformată în vapori, iar sărurile se calcinau. În cursul calcinării, masa încălzită era în permanenţă scormonită cu ranga, pentru evitarea fenomenelor de aglomerare (neomogenizare ulterioară) sau vitrifiere a sărurilor. După eliminarea substanţelor volatile şi în general inflamabile, sarea alcalină mai conţinea ca impurităţi urme de pămînt (oxizi) şi fier.

Activitatea potăsăriilor moldovene din secolul al XVII-lea este destul de însemnată şi din punct de vedere cantitativ. În tehnologia lui A. A. Hoffman - Braunschweig 1789, se scrie că cele mai mari cantităţi de potasă utilizate în Europa provin din Polonia, Prusia, Lituania şi Rusia. Dar în producţia poloneză intră în largă măsură potasa fabricată în Moldova.

R. Bargrave însuşi scrie că, trecînd graniţa Moldovei, în drum spre Polonia, a găsit « acolo doi scoţieni păzind o mare cantitate de potasă ». Ce căutau acolo scoţienii este uşor de înţeles. Între voievodul Moldovei, Petre Şchiopul, şi regina Elisabeta a Angliei se încheiase un tratat de comerţ, negociat în Moldova de W. Hareborne. În baza acestor legături comerciale călătoreşte R. Bargrave, cel mai tînăr fiu al doctorului Isaak Bargrave, decanul de Canterbury, şi salariat al omului de afaceri englez Modyford, pe care îl însoţeşte în Moldova *.

Între anii 1660 şi 1664, alt negustor străin, scoţianul Simson Patrick, organizează un masiv export în Polonia al potasei fabricate în Moldova. Domnitorul Ştefăniţă Lupu îi acordă acestui comerciant privilegiul de a transporta potasa produsă în Moldova pe Dunăre şi apoi pe mare pînă la Smirna. P. Simson plătise de altfel domniei suma de 25 000 taleri, pentru a deveni unic beneficiar al valorificării potasei moldovene **.

În această epocă, potăsăriile aduc domniei un venit anual de 50 000 taleri.

Alte documente ale epocii menţionează desfacerea potasei moldovene la Danzig. De altfel, documentele unui proces al negustorului Balaban din Liov, care vinde potasă din Moldova la Danzig, specifică existenţa unor potăsării în satele Poieneşti, Teliţa, Pogarni etc. ***

Proprietarii potăsăriilor sînt mari feudali moldoveni sau domnitori străini. La producţia de potasă participă pînă şi unii domnitori ai ţării, ca: Gh. Ştefan şi Gh. Duca. Ultimul se asociază chiar cu un nobil polonez, împărţindu-şi atribuţiile în cadrul asociaţiei comerciale întemeiate prin acte scrise. ****

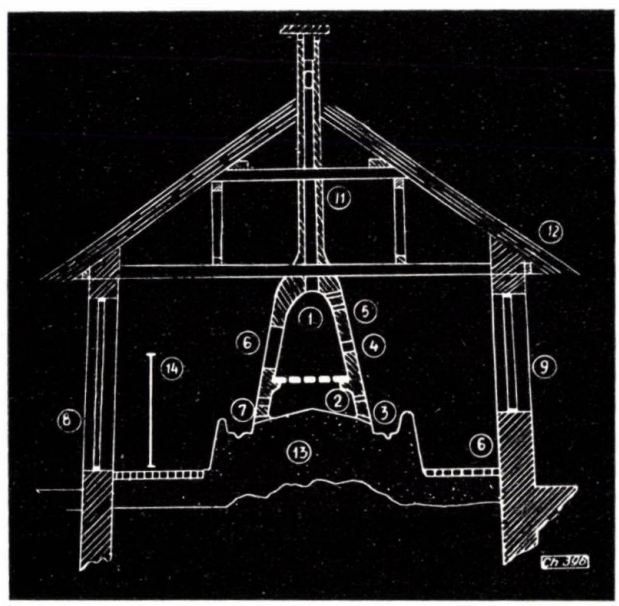


Fig. 3. Reconstituirea cuptorului de fabricat potasă văzut de R. Bargrave.

În această perioadă, documentele mai atestă funcţionarea unor potăsării la Gîrbeşti, în ţinutul Iaşului, Unceşti, în apropiere de Vaslui, şi chiar la Vaslui (aici proprietar este un italian — Cordarado).

Faima potasei moldovene ajunge pînă departe, în Suedia, şi se păstrează o scrisoare în limba latină a voievodului Gheorghe Ştefan, din anul 1666, adresată regelui Suediei, în care este vorba despre potasa « făcută » în Moldova « ex cineribus »

* T. Codrescu, Uricariul, vol. IV, p. 394—396 *(n. a.)*.
** Doc. Hurmuzachi, vol II, p. a V-a, p. 395—426.
*** În apropiere de Vaslui *(n. a.)*.
**** N. Iorga, Studii şi documente, vol. XX, p. 72 *(n. a.)*.

și în contul fabricării căreia (« ad dedi talerum imperialium 20 millia ») domnitorul moldovean avansase bani.

Producție preindustrială și premanufacturieră, fabricația potasei în Moldova în secolul al XVII-lea demonstrează însă existența unui ridicat nivel de cultură tehnică și, bineînțeles, chimică. Noi avem dovada certă că pe lîngă potăsării existau și laboratoare chimice, care controlau calitatea producției, dar în care se puteau executa și alte lucrări cu caracter chimic. Pentru a ne convinge de aceasta să cităm din R. Bargrave:

« În ziua de 18 octombrie ne-am petrecut timpul (este vorba de o zi dintre cele în care au fost la Dracșani la potăsărie) schimbînd aurul prin alchimie (citește aici chimie), în cupru, care ne era necesar desfășurării drumului nostru (viitor) prin Polonia». Deși pasajul la prima vedere este relativ obscur, știm că în Polonia cuprul era căutat, iar călătorii — cu ajutorul utilajului și laboratorului existent — au afinat probabil metalul necesar, operație curentă din (al)chimia vremii.

Fabricarea potasei în Moldova se continuă și în secolul următor. În anul 1719, negustorii englezi și olandezi obțin dreptul de a « exploata » potasa din Țările Romînești, fapt consemnat în documente oficiale încheiate cu puterea protectoare (statul otoman).

Într-un raport al unui agent diplomatic austriac se amintește despre funcționarea unui cuptor de potasă * în anul 1799. Cu șapte ani mai înainte, tocmai pentru a împiedica despădurirea țării prin jefuirea pădurilor de foioase în scopul fabricării potasei, voievodul Al. Moruzi reglementează condițiile de exploatare a pădurilor, măsură reluată cu și mai multă vigoare de domnitorul C. Ipsilante (actul din 23.V.1800).

D. Todericiu

Bibliografie

1. Babinguer, Fr. *Robert Bargrave, un voyageur anglais dans les Pays Roumains du temps de Basil Lupu*, 1652. București, 1936.
2. Tappe, E. D. *Patrick Simpson. A scottish marchant in the Moldavian potash trade*. The Slavonic and East European Review **XXX**, **75**, London, 1952, p. 495.
3. * * * În: Studii și materiale de istorie medie a R.P.R., vol. I, 1956, p. 157, (I 341809). Știri despre o sticlărie în ținutul Romanului la sfîrșitul secolului al XVIII-lea.
4. Todericiu, D. De la alchimie la chimia modernă. S.R.S.C., București, 1960.

* Doc. Hurmuzachi, vol. XIX, p. 40 *(n. a.)*.

Recent a avut loc în București consfătuirea științifică romîno-sovietică « *Chimia fizică a electroliților topiți* », organizată de Centrul de cercetări chimice al Academiei Republicii Populare Romîne în colaborare cu Institutul de studii romîno-sovietic.

La lucrările consfătuirii au participat academicieni, oameni de știință, profesori universitari, cercetători științifici și ingineri ce activează în diferite domenii în care studiul sărurilor electroliților topiți are aplicații.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de acad. prof. P. Constantinescu-Iași, care a salutat prezența la lucrări a oaspeților sovietici, prof. A. I. Beleaev, membru corespondent al Academiei de Științe a U.R.S.S., șeful catedrei de elaborare a metalelor pure din Institutul oțelului și aliajelor din Moscova, și prof. B. F. Markov de la Institutul de chimie generală și anorganică al Academiei de Științe a R.S.S. Ucrainene.

În continuare a fost prezentată, de acad. prof. I. G. Murgulescu, conferința « *Structura și proprietățile fizico-chimice ale sărurilor topite* ».

Programul ședințelor a cuprins expunerile: prof. B. F. Markov: « *Proprietățile termodinamice ale soluțiilor de săruri topite* »; acad. prof. I. G. Murgulescu și S. Sternberg: « *Energia liberă de exces la amestecuri binare de săruri topite* »; Letiția Marta: « *Determinarea activității termodinamice din tensiuni de vapori la amestecuri de săruri topite* $PbBr_2+KBr$, $AgCl+KCl$ ».

Au urmat apoi lucrările acad. prof. I. G. Murgulescu și D. Marchidan: « *Determinarea calorică a căldurii de amestecare pentru* $PbBr_2+PbCl_2$ *în stare topită* »; S. Sternberg și I. Adorian: « *Proprietățile termodinamice în exces ale amestecurilor binare de săruri topite :* $NaCl+CaCl_2$; $NaCl+SrCl_2$; $NaCl+BaCl_2$ »; acad. I. K. Delimarski: « *Polarografia sărurilor topite* »; S. Sternberg, L. Medințev și C. Mustățea: « *Tensiunea de polarizare și potențialele de electrod la electroliza sărurilor topite* ».

În ultima zi a lucrărilor au fost susținute conferințele: « *Studiul sărurilor topite cu ajutorul radiațiilor radioactive* » de prof. A. I. Beleaev; « *Corelația între echilibrele termice fazale și variația unor proprietăți ale zgurelor de furnal înalt* » de prof. S. Solacolu și P. Baltă; « *Studiul conductibilității electrice a zgurelor bazice* » de I. Tripșa; « *Randamentul de curent și mecanismul de electroliză a topiturilor de criolit-alumină* » de I. Niederkorn. De asemenea, au conferențiat: prof. B. F. Markov: « *Conductibilitatea electrică a topiturilor de săruri binare în corelație cu diagramele de fază* »; D. Topor: « *Număr de transport la săruri topite pure determinat cu ajutorul tensorilor radioactivi* $TeNO_3$, TlCl, $CsNO_3$ »; acad. prof. I. G. Murgulescu și Ștefania Zuca: « *Studiul viscozității unor săruri topite pure* » și C. Volanski: « *Studiul optic al sărurilor topite* ».

Discuțiile purtate pe aceste teme au reușit să contureze aspectele importante ale cercetărilor în domeniul soluțiilor de săruri topite realizate pînă în prezent, constituind un valoros schimb de păreri, care credem că va stimula studiul acestei probleme în continuare.

Avînd în vedere perspectivele deosebit de interesante de aplicare în metalurgia feroasă și neferoasă a studiilor efectuate asupra electroliților topiți, considerăm că această manifestare, cu caracter de schimb de experiență între savanții romîni și sovietici, a avut o importanță deosebită, reușind să generalizeze unele cunoștințe acumulate în țara noastră și în Uniunea Sovietică și contribuind în același timp la strîngerea legăturilor de colaborare între oamenii de știință din cele două țări.

În continuarea ciclului de conferințe pe teme de chimizarea agriculturii a avut loc la Cluj o conferință cu titlul « *Perspectivele folosirii apelor amoniacale în agricultură* », ținută de tov. V. Ionașcu din Consiliul Superior al Agriculturii.

S-a arătat necesitatea folosirii apelor amoniacale și a amoniacului anhidru drept îngrășămînt mineral al solului în țara noastră.

În cursul acestui an se execută experiențe la șapte stațiuni experimentale pentru a se stabili dozele necesare pentru diferitele tipuri de sol în condițiile țării noastre. De asemenea se lucrează la prototipul unei mașini de încorporat ape amoniacale, astfel ca pînă în anul 1964 să se treacă la fabricarea în serie a acestor mașini, iar în anul 1965 să se poată folosi în producție o cantitate importantă de apă amoniacală ca îngrășămînt cu azot.

După cum au arătat experiențele altor țări care folosesc de mai mulți ani apele amoniacale ca îngrășămînt, extinderea aplicării acestora depinde de condițiile tehnico-organizatorice, de organizarea transportului, depozitării, livrării la gospodării și direct pe cîmp, ținînd seamă de folosirea la maximum a utilajului și a mașinilor de încorporare în sol.

Este deci necesar a se intensifica cercetările agricole la noi în țară atît în ceea ce privește extinderea perioadelor de încorporare a îngrășămintelor amoniacale, cît și sporirea numărului de culturi îngrășate, stabilindu-se dozele necesare pe plantații la hectar și pe tipul de sol.

V.P.

Între 28 și 29 iunie 1962, Comisia de polimeri din cadrul Secției de chimie a organizat la București un simpozion cu tema « **Tehnica nouă în fabricarea și prelucrarea acetatului de vinil** ».

În prezent, ținînd seamă de faptul că în țara noastră s-a creat o industrie de polimeri sintetici, că poliacetatul de

vinil se fabrică în cantităţi semiindustriale şi că diversele lui utilizări — în special în domeniul construcţiilor — au intrat în producţia curentă, s-a impus necesitatea unor schimburi de experienţă între producători şi beneficiari.

La simpozion au participat atît ingineri din producţie — Uzinele chimice Rîşnov — cît şi cercetători din laborator şi proiectanţi. În referatele susţinute s-au prezentat rezultatele obţinute în această problemă pînă în prezent la noi în ţară şi s-au analizat posibilităţile pentru îmbunătăţirea lor, precum şi procedeele cele mai moderne de fabricare a emulsiilor de poliacetat de vinil.

După deschiderea simpozionului s-a arătat importanţa fabricării în R.P.R. a acetatului de vinil şi a derivaţilor lui. Pornind de la gaz metan, pe linia acetilenă—acetaldehidă—acid acetic—acetat de vinil, se obţin poliacetatul de vinil, emulsie şi suspensie, apoi alcoolul polivinilic cu diverse caracteristici, acetalii polivinilici — butiral şi formal — şi fibrele de tip vinilon din alcool polivinilic.

Diversele utilizări, atît de variate, ale emulsiilor de poliacetat de vinil, ca: vopsele, adezivi pentru lemn, beton etc., masă de şpaclu pentru pardoseli şi tencuieli în relief, tapete lavabile, apreturi textile, talpă sintetică etc., ca şi cele ale alcoolului polivinilic — dintre care cea mai importantă este obţinerea unor fibre şi fire sintetice asemănătoare bumbacului — determină a se prevedea ca industria de acetat de vinil să participe cu circa 24% din totalul materialelor plastice care se vor fabrica în R.P.R. în anii următori.

Dintre utilizările enumerate, o mare parte a intrat actualmente în folosirea curentă, iar la altele — cum sînt cele ale acetalilor polivinilici, ca adezivi speciali pentru metalele uşoare (cupru, aluminiu) şi pentru stratificatele termoreactive, ca adeziv pentru sticlă, ca lacemail electroizolant etc., — tehnologiile de aplicare sînt în curs de perfectare.

Folosirea produselor pe bază de acetat de vinil va aduce avantaje economice în diverse ramuri ale industriei noastre, în construcţii, în poligrafie, în industria textilă şi a transporturilor etc.

În referatul « *Procedeele moderne de obţinere a acetatului de vinil* », ing. Gh. Vulpescu de la Iprochim a analizat comparativ atît avantajele economice ale acestora cît şi calitatea monomerului obţinut.

S-au prezentat procedeele tehnologice, atît în fază lichidă cît şi în fază de vapori. De asemenea s-a arătat principial tehnologia procedeului din anhidridă acetică şi aldehidă acetică, pornind de la butan ca materie primă — o metodă cu totul nouă şi diferită de cele specifice sintezei din acetilenă. Procedeul are însă o aplicaţie limitată şi nu poate căpăta o dezvoltare importantă.

S-au analizat pe faze noutăţile apărute în acest domeniu, deoarece cunoaşterea lor şi aplicarea în instalaţiile noastre vor evita anumite greutăţi. S-au arătat tendinţele noi de îmbunătăţire a tehnologiilor în cadrul procedeelor actuale şi studiile care pot sta la baza criteriilor de stabilire a regimului de lucru în instalaţia de sinteză a acetatului de vinil.

Principial, procesul de sinteză decurge astfel:

— reacţia are loc în prezenţa catalizatorilor;

— se lucrează cu exces de acetilenă, care se recirculă;

— acetatul de vinil format este antrenat de gazele de reacţie.

La procedeul cu fază lichidă, catalizatorul — cel mai bun s-a dovedit sarea de mercur a acidului acetil-sulfuric — este fin dispersat în masa de acid acetic, iar acetilena se barbotează în reactor în acest amestec. Reacţia are loc la temperaturi moderate, şi acetatul de vinil este antrenat cu acetilena care părăseşte reactorul.

La procedeul în fază gazoasă pot apărea două tehnologii de lucru: sinteza în strat fix de catalizator sau în strat fluidizat.

Prin ambele tehnologii, acetilena uscată este introdusă în reactor, amestecată cu vaporii de acid acetic preîncălziţi aproape de temperatura de sinteză, 170°C. Reactorul cu strat fix este prevăzut cu ţevi verticale în care este încărcat catalizatorul, printre ţevi circulînd fluidul de încălzire, *DTM*. Gazele de reacţie intră în reactor prin partea de jos, trec prin masa catalitică şi părăsesc aparatul prin partea superioară, spre condensare şi degazare. Căldura de reacţie este preluată în parte de *DTM*, a cărui temperatură la intrarea în aparat este cu circa 10°C mai mică decît temperatura de reacţie.

Gazele din reactor trec într-un schimbător de căldură, unde cedează căldura pentru obţinerea aburului de 2 at, şi apoi în sistemul de condensare şi răcire. Gazele necondensabile şi acetilena sînt în parte recirculate în instalaţie, în parte trimise la instalaţia de concentrare a acetilenei. Condensatul este strîns în rezervoarele de acetat de vinil monomer, de unde cu pompele submersibile este introdus în instalaţia continuă de distilare.

Rectificarea are loc în cinci coloane, şi anume:

— în coloana I se face degazarea acetilenei dizolvate în acetatul de vinil brut;

— în coloana a II-a se separă acetatul de vinil şi acetaldehida de acidul acetic;

— în coloana a III-a se separă acetaldehida;

— în coloana a IV-a se purifică acetatul de vinil;

— în coloana a V-a se separă acidul acetic de impurităţi.

Rectificarea acetatului de vinil se face în coloana a IV-a cu talere, avînd în blaz o temperatură de 110°C şi la vîrf 73°C. Este necesar ca acetatul de vinil distilat să fie cît mai lipsit de fracţiunile mai uşoare ca acetaldehida, acetilene superioare şi alte aldehide, care influenţează defavorabil polimerizarea şi copolimerizarea lui ulterioară.

Procedeul în strat fluidizat, cu reînnoirea continuă a catalizatorului, duce principial la cele mai bune condiţii de exploatare şi poate asigura o funcţionare continuă. Restul instalaţiei, condensarea şi rectificarea acetatului de vinil, nu diferă de procedeul în strat fix. În R.P.R. s-au făcut cercetări şi în domeniul stratului fluidizat, care urmează să fie experimentat în cadrul U. C. Rîşnov, pentru a se stabili parametrii de proiectare.

În continuare, ing. Gh. Vulpescu a analizat problemele importante privind fabricarea acetatului de vinil, şi anume:

1. Puritatea materiei prime (acetilena) şi în special conţinutul în vinilacetilenă. Impurităţile, mai ales homologii superiori ai acetilenei, chiar în cantităţi foarte mici, au efecte dăunătoare asupra vieţii catalizatorului, ca şi asupra mersului reacţiei de polimerizare, ei neputînd fi eliminaţi total la rectificarea acetatului de vinil brut.

2. Umiditatea componenţilor în reacţie. Aceasta dăunează materiei favorizînd, în condiţiile de lucru, formarea acetaldehidei din acetilenă. Aceasta trece în crotonaldehidă, care polimerizează, reducînd activitatea catalizatorului pe care se depune; de asemenea, ea este un modificator puternic de polimerizare.

3. Catalizatorii, prepararea lor şi caracteristicile materialului folosit ca suport. Ca suport se foloseşte cărbune activ, care trebuie să aibă un grad mediu de dispersie a porilor şi o anumită suprafaţă specifică relativă. Activitatea catalizatorului şi viaţa lui depind de calitatea cărbunelui folosit, de modul cum se face impregnarea cu acetat de zinc, de adaosurile care se fac, de modul de uscare şi de granulaţia lui.

4. Reactorul — alegerea tipului de reactor cel mai potrivit pentru strat fix şi caracteristicile celui pentru strat fluidizat.

5. Regimul de lucru în funcţie de activitatea catalizatorului, de raportul volumetric acetilenă/acid acetic şi de vitezele optime de lucru.

6. Distilarea — regimul de lucru şi condiţiile de stabilizare înainte de rectificarea la temperatură ridicată.

7. Depozitarea — influenţa conţinutului de apă al monomerului asupra purităţii lui.

Referentul a căutat să prezinte toate datele care pot ajuta la introducerea tehnicii noi în această industrie.

În referatul următor, inginerul C. Costescu, de la Incerc a prezentat lucrarea « *Comparaţie între diferite metode de polimerizare a acetatului de vinil* ». După o prezentare schematică a principalelor tipuri de reacţii care se produc la polimerizarea etenică în general, deci şi în cazul acetatului de polivinil, s-au arătat principalele sisteme de polimerizare: în masă, în soluţie, în perle şi sub formă de latex.

Din studiul reacţiei de polimerizare se pot desprinde criteriile importante în alegerea sistemului de polimerizare.

Principalele reacţii de polimerizare sînt redate în tabela 1.

În regim staţionar, viteza reacţiilor prin care apar radicalii (K_i şi K_{is}) trebuie să fie egală cu viteza reacţiilor prin care radicalii polimeri se dezactivează (K_s şi K_t), iar viteza reacţiei de propagare (K_p) trebuie să fie de atîtea ori mai mare decît reacţiile de iniţiere cît este gradul de polimerizare urmărit. În plus, condiţiile trebuie astfel alese, încît reacţiile de ramificare (12), (13) să nu se producă de loc sau în cantitate minimă.

Examinînd diferiţii factori care pot influenţa aceste reacţii, referentul a arătat că oricărui sistem de polimerizare îi corespunde o temperatură optimă la care viteza reacţiilor de propagare (4) şi (5) este de 10^3-10^4 ori mai mare decît viteza reacţiei (2) şi (3). Dacă se foloseşte o temperatură mai mică, viteza reacţiei scade, ceea ce este dezavantajos din punct de vedere economic, iar greutatea moleculară creşte, deoarece scade şi viteza reacţiilor (6), (8), (10) şi (11), care necesită o energie de activare mai mare decît (4) şi (5).

O a doua condiţie este păstrarea constantă a temperaturii alese, pentru a nu rezulta o curbă de distribuţie largă a greutăţilor moleculare. Căldura de polimerizare este de 20 kcal/mol, şi la o conversie de 50%/h (corespunzătoare unui sistem continuu modern cu productivitate ridicată) se degajă 120 000 kcal/h, care ar necesita o diferenţă de temperatură de circa 180°C în manta, practic imposibil de realizat. Din această cauză, polimerizarea în bloc la conversii mari se realizează fie discontinuu în vase sub 100 l, fie continuu în turnuri cu un diametru mic, 50–60 cm, şi cu viteze de polimerizare foarte mici, obţinîndu-se polimeri inferiori cu curbă largă de distribuţie.

La polimerizarea în soluţie sau în suspensie apoasă, monomerul se diluează de cîteva ori, iar preluarea căldurii de reacţie se realizează prin reflux. Polimerizarea în soluţie este dezavantajoasă, deoarece ar trebui să se lucreze în soluţii de 20% PAcV. În practică se lucrează cu soluţii mai concentrate, pînă la 85% AcV, dar în turnuri continue, cu diametru mic, pentru a prelua căldura prin manta, sau discontinue, cu viteze de polimerizare mult mai mici.

Din acest punct de vedere, cele mai avantajoase sînt sistemele de polimerizare în suspensie apoasă (perle sau latex), unde, chiar la un raport AcV/apă de 60/40, viscozitatea este destul de mică pentru ca vaporizarea refluxului să se facă cu uşurinţă.

De aici rezultă că temperatura optimă este de circa 66°C (temperatura de refluxare a azeotropului apă–AcV).

Un alt factor important este sistemul de iniţiere. Dintre diversele sisteme de iniţiere, singurul care interesează în cazul acetatului de vinil este cel chimic. Pentru polimerizarea în masă, soluţie sau perle, sînt importanţi iniţiatorii solubili în monomer: peroxid de acetil, de benzoil şi azoizobutironitrilul (A.I.B.N.).

Polimerizarea în emulsie decurge diferit, şi pentru iniţiere se folosesc agenţi solubili în apă: persulfat de potasiu şi apă oxigenată. Apa oxigenată se foloseşte aproape exclusiv în sisteme redox, deoarece se descompune rapid sub acţiunea fierului din materialul de construcţie al reactorului şi randamentul este scăzut.

Deoarece, după mecanismul recunoscut aproape unanim, iniţierea se produce în faza apoasă, iar creşterea în micelii de emulgator, care sînt foarte numeroşi, este practic exclus ca în acelaşi micel să se găsească două catene în creştere pentru a se produce reacţia de încetare (8). De asemenea, reacţia (10) nu se poate produce deoarece iniţiatorul şi radicalii lui sînt insolubili în micelii, aşa că, dacă agenţii de transfer S — introduşi voluntar sau ca impurităţi — lipsesc, se obţin greutăţi moleculare foarte mari, chiar la concentraţii mari de iniţiator şi deci la viteze foarte mari de polimerizare.

Polimerizarea în emulsie se produce în condiţii optime cel puţin în prima parte, cînd mai există emulgator liber pentru a forma micelii de monomer. Dincolo de un anumit grad de polimerizare — cînd tot emulgatorul este reţinut pe suprafaţa particulelor de polimer, iar monomerul nepolimerizat îmbibă aceste particule — pot apărea reacţiile de ramificare (12) şi (13), la fel ca şi la celelalte sisteme de polimerizare. În parte se evită ramificarea prin folosirea aşa-zişilor « modificatori », agenţi de transfer, care necesită o energie de activare mai mică decît reacţia (12). Eficacitatea lor este cu atît mai mare cu cît energia de activare este mai mică, dar în aceeaşi proporţie reacţia de transfer (6) se substituie reacţiilor normale de încetare şi se obţin greutăţi moleculare mai mici.

În continuare sînt analizate pe rînd substanţele străine: solvenţi, impurităţi etc., care joacă rol de agenţi de transfer şi reduc greutatea moleculară finală a polimerului. Din datele prezentate rezultă necesitatea îndepărtării la maximum din monomer a aldehidei crotonice, conţinută ca impuritate, care duce la întîrzieri şi la modificări în catena polimerului.

Din consideraţiile prezentate au apărut avantajele procedeelor de polimerizare în perle şi în emulsie, prin care se obţin greutăţi moleculare mai mari decît la polimerizarea în masă sau în soluţie. Ambele procedee se pretează la funcţionare continuă, condiţionată de o capacitate suficientă.

Procedeul de polimerizare continuu în perle este interesant pentru fibre, iar cel discontinuu pentru acetali şi alţi derivaţi.

Două referate au prezentat cercetările şi rezultatele obţinute la Uzinele chimice Rîşnov.

Prezentînd « *Studiile efectuate la Laboratorul central al U. C. Rîşnov în legătură cu procesul de polimerizare în emulsie a acetatului de vinil* », chim. H. Gunesch şi I. Brandsch au arătat că s-au făcut încercări pentru stabilirea mecanismului polimerizării în emulsie, determinîndu-se experimental viteza globală de reacţie, concentraţia monomerului în particulele de latex şi numărul de particule pe cm^3 de emulsie.

Punîndu-se la punct procedeele şi aparatura necesară la U. C. Rîşnov, autorii au reuşit să reprezinte grafic viteza de polimerizare în funcţie de timp.

De asemenea s-au studiat diverşii factori care influenţează polimerizarea, ca: temperatura, turaţia agitatorului, concentraţia emulgatorului şi a iniţiatorului, raportul de faze monomer–apă, ca şi puritatea monomerului. S-au pus la punct metode de analiză şi de identificare a impurităţilor din acetat de vinil; s-au urmărit provenienţa lor, pornind de la acetilenă, şi influenţa pe care o exercită asupra mersului polimerizării şi asupra proprietăţilor emulsiilor obţinute.

În lucrarea « *Rezultatele obţinute pe instalaţia semiindustrială în polimerizarea în emulsie a acetatului de vinil* », ing. I. Niculoiu şi I. Crăciun, de la U. C. Rîşnov, au analizat greutăţile întîmpinate şi au indicat modificările aduse instalaţiei, în scopul de a îmbunătăţi tehnologia de fabricaţie, de a micşora durata de polimerizare şi de a obţine o emulsie cu calităţi superioare, la nivelul tehnicii mondiale.

Prezentarea modului cum diverşi factori, ca: puritatea monomerului, calitatea şi concentraţia emulgatorului, concentraţia iniţiatorului, temperatura şi sistemul de agitare, au influenţat mersul polimerizării şi caracteristicile emulsiilor obţinute în autoclave de 3 m^3, a lămurit pentru proiectanţi o serie de factori de care trebuie să ţină seamă la realizarea viitoarelor secţii industriale.

În continuarea simpozionului ing. Florica Butaciu a prezentat « *Procedeul de*

Tabela 1

PRINCIPALELE REACŢII DE POLIMERIZARE

Iniţiere

Termic

$$M \xrightarrow{} \cdot M \cdot \quad (1)$$

$$I \xrightarrow{K_r} 2R \cdot \quad (2)$$

$$R \cdot + M \xrightarrow{K_i} RM \cdot \quad (3)$$

Propagare

$$RM \cdot + M \xrightarrow{K_p} RM_2^{\cdot} \quad (4)$$

. . . . . .

$$RM_{n-1}^{\cdot} + M \xrightarrow{K_p} RM_n^{\cdot} \quad (5)$$

Transfer

$$RM_n^{\cdot} + S \xrightarrow{K_t} RM_n + S \cdot \quad (6)$$

$$S \cdot + M \xrightarrow{K_{is}} SM \cdot \quad (7)$$

Încetare

$$2RM_n^{\cdot} \xrightarrow{K_s} RM_n M_n R \text{ sau } RM_n^{+} H \text{ şi } RM_n - H \quad (8)$$

$$2S \cdot \xrightarrow{K_{s\,s}} SS \quad (9)$$

$$RM_n^{\cdot} + R \cdot \xrightarrow{K_s} RM_n R \quad (10)$$

$$RM_n^{\cdot} + S \cdot \xrightarrow{K_s} RM_n S \quad (11)$$

S poate fi:

monomer, $K_t \geqslant K_p$ — solvent,

inhibitor, $K_{is} = 0$ — întîrzietor $K_t \geqslant K_p$, $K_{si} \neq 0$

modificator

Ramificare

$$RMM_{n-1} + R \cdot \longrightarrow R\dot{M}M_{n-1} + R \quad (12)$$

$$\begin{matrix} \cdot \cdot \\ M \end{matrix}$$

$$R\dot{M}M_{n-1} + M \longrightarrow RM_n^{\cdot} \quad (13)$$

sinteză a alcoolului polivinilic pentru fibre sintetice».

Procedeul cuprinde fazele de polimerizare continuă în soluție de metanol, de hidroliză în continuare cu NaOH și de separare, filtrare sau centrifugare a alcoolului polivinilic. S-au arătat factorii care influențează procesul de hidroliză și procedeul propus pentru recuperarea produselor reziduale la hidroliză: acetat de metil, metanol și acetat de sodiu.

Referatele « *Obținerea butiralului polivinilic* » și « *Utilizările acetalilor polivinilici* » ale colectivului ing. M. Mateescu, R. Grigorescu, A. Herzog, F. Ionescu, V. Iurcenco și M. Vlădeanu au cuprins metodele moderne de fabricare a acetalilor polivinilici și utilizările lor în diverse domenii, ca: adezivi pentru geamul de siguranță, email electroizolant, lac de parchet, adezivi pentru stratificate fenolice, grund reactiv etc. S-au prezentat rezultatele obținute în cercetările din Icechim și proprietățile produselor fabricate puse la punct în R.P.R. pînă în prezent.

La discuții au luat parte atît proiectanți cît și diverși beneficiari de produse pe bază de poliacetat de vinil. S-a lămurit o serie de probleme legate de fabricarea și mai ales de modul de aplicare a acestor polimeri.

informații economice

Aspecte tehnico-economice în fabricarea glicerinei sintetice

A. S. Banciu

Utilizările glicerinei s-au extins foarte mult în ultimii ani, trecîndu-se de la fabricarea nitroglicerinei, cosmeticelor și cernelurilor la aceea a rășinilor alchidice, plastifianților, a unor fibre sintetice etc. Astfel, glicerina naturală, obținută ca subprodus la fabricarea săpunului, nu mai era suficienă și s-a început fabricarea ei pe cale sintetică, pornindu-se de la propilena ieftină din petrol.

Pentru țara noastră, care posedă condiții extrem de favorabile pentru această producție, faptul interesează în mod deosebit, și de aceea în articolul de față se face, pe baza datelor din literatură, o prezentare tehnico-economică a procedeelor industriale de fabricare a glicerinei sintetice.

Glicerina, cel mai simplu triol, cu compoziția chimică $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$, a fost descoperită în anul 1783 de către chimistul suedez K. W. Scheele, dar dezvoltarea producției sale industriale a avut loc abia după un secol, timp în care au fost descoperite, cu ajutorul ei, nitroglicerina (Sobrero anul 1847), iar în anul 1866 dinamita, de către alt chimist suedez, A. Nőbel.

Glicerina s-a fabricat multă vreme aproape exclusiv ca subprodus, prin procedeul scindării grăsimilor la fabricarea săpunurilor. La o tonă de săpun rezultă însă numai 30 kg glicerină și aproximativ 1/4 din glicerina conținută se pierde, deoarece nu toate fabricile de săpun posedă instalații de deglicerinare.

Acest procedeu are marele inconvenient că leagă cantitativ producția de glicerină de cea de săpun. În ultimul timp însă, cererea de glicerină a devenit tot mai mare prin extinderea întrebuințărilor sale. În această perioadă, producția de săpun nu a mai fost în concordanță cu cererile mereu crescînde de glicerină, din cauza concurenței masive a producției de detergenți sintetici, care micșorează producția de săpun pe bază de grăsimi alimentare. În aceste împrejurări se impunea găsirea unor surse noi pentru fabricarea glicerinei.

O altă cale de fabricare a glicerinei este aceea a hidrolizei hidraților de carbon (amidon, zahăr, tărîțe de lemn etc.), urmată de hidrogenare catalitică, care a început să fie folosită în Germania în ajunul și în timpul ultimului război mondial. Se obține însă nu glicerină pură, întrucît separarea acesteia este foarte costisitoare, ci un amestec numit glicerogen, cu compoziția: 35—40% glicerină, 25—30% propilenglicol, 5—10% etilenglicol, 1—6% apă și hexite. Acest amestec se poate însă folosi, ca atare, la fabricarea explozivilor (nitroglicerină), plastifianților, celofanului, cernelii, precum și în prelucrarea tutunului. Metoda se folosește și astăzi în unele țări. Din 108,5 kg zahăr și 47,5 m^3 hidrogen se obțin 100 kg glicerogen.

O a treia cale pentru fabricarea glicerinei constă în fermentarea hidraților de carbon — cale indicată încă de L. Pasteur, care a constatat că în procesul de fermentație alcoolică a drojdiei se formează și glicerină din zahărul fermentat, și anume în proporție de 2,5—3,6%. S-a încercat în repetate rînduri aplicarea industrială a acestui procedeu de fermentație, însă nu a putut fi dezvoltat cum se spera, cu toate eforturile făcute, din cauza dificultăților de a se separa glicerina din decocțiile de fermentație, mai ales în cazul folosirii unei materii prime ieftine, cum este melasa. Acest procedeu se poate dezvolta rentabil numai în țările cu o puternică bază de materii prime în acest domeniu, cum ar fi, spre exemplu, Cuba.

De aceea chimiştii s-au preocupat de realizarea glicerinei pe cale sintetică, şi în această direcţie au apărut mai multe posibilităţi de fabricare. În decursul ultimului război mondial, în Germania s-au construit două fabrici de capacitate mică, pornind de la alcoolul propilic obţinut la sinteza alcoolului metilic. De la alcoolul propilic se trecea la alcoolul alilic şi apoi la glicerina sintetică. Calea era greoaie, iar baza de materii prime limitată.

Recent s-au depus eforturi pentru realizarea unei alte metode industriale pe bază de nitrometan (obţinut prin nitrarea gazului metan), care se condensează cu formaldehida pentru a da 2-nitro-1,3-propandiol, conform reacţiei:

$$CH_3-NO_2 + 2CH_2O \longrightarrow CH_2OH-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$$

Grupele OH trebuie apoi protejate prin acetilare, pentru a se putea reduce grupa nitro la grupa amino şi a se ajunge astfel la diacetatul 2-amino-1,3-propandiol:

$$CH_3-COO-H_2C-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OOC-CH_3$$

Prin tratare cu acid azotos, grupa amino este substituită apoi cu grupa hidroxil. Diacetatul de propantriol, care s-a format astfel prin saponificarea grupelor acetilice, duce la glicerină. Este puţin probabil că această metodă, încă greoaie şi neeconomică, va mai putea fi transformată într-un procedeu industrial, mai ales în perioada în care metodele avînd la bază propilenă se dezvoltă rapid.

În anul 1948 s-a construit prima fabrică de glicerină sintetică pornind de la propilena rezultată din gazele de la cracarea produselor petroliere. De atunci s-au construit şi altele, dar toate procedeele moderne de sinteză au la bază propilena.

Procedee de fabricare a glicerinei sintetice din propilenă

Sinteza glicerinei avînd la bază propilena se poate face pe două căi:

a) Prin clorurarea iniţială a propilenei la clorură de alil şi apoi prin alte trepte succesive pînă se ajunge la glicerină.

b) Prin procedeul «fără clor», care are la bază, în special, reacţii de oxidare şi hidratare.

Se poate menţiona că la multe dintre aceste etape a apărut o serie întreagă de brevete pe baza cărora se pot face unele variante, care însă nu se prezintă în articolul de faţă, trecîndu-se în revistă numai fazele care au intrat în producţia industrială.

a) Procedeul de fabricare a glicerinei din propilenă cu ajutorul clorului

Fazele de bază ale procedeului, prezentate în figura 1, sînt:

1. *Clorurarea propilenei cu clor la clorură de alil*, conform reacţiei:

$$CH_2=CH-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2Cl + HCl.$$

Această reacţie are loc în reactoare tubulare la temperatura de 500—530°C şi la presiunea atmosferică. Raportul clor: propilenă este de 1:4; excesul de propilenă face ca transformarea clorului să depăşească 99%, uşurînd astfel operaţiile de purificare. Durata de contact este foarte scurtă, de 1,5 s.

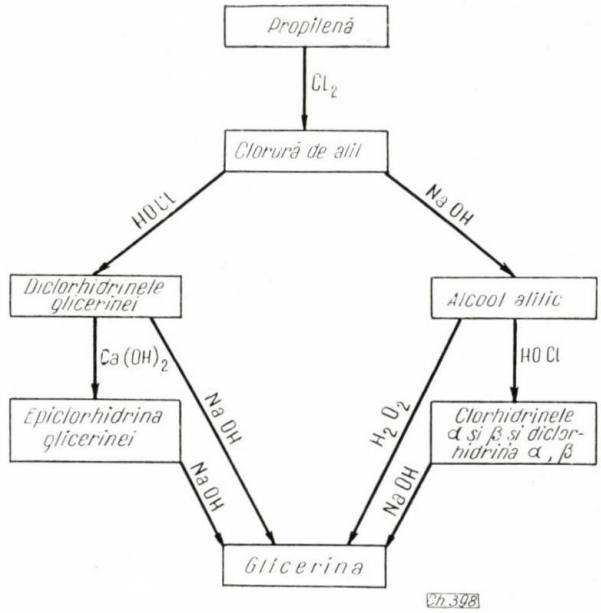


Fig. 1. Fabricarea glicerinei sintetice prin clorurarea propilenei.

Produsul reacţiei este apoi răcit, separat de acidul clorhidric prin spălare cu apă, neutralizat şi purificat prin distilare.

Randamentul acestei reacţii este de aproximativ 80%. Dintre produsele secundare care rezultă menţionăm: 1,3-diclor-propenă (14,5%), 1,2-clor-propenă (2%), 3,5-diclor-propenă (2%) etc. Propilena folosită are o puritate de 95%.

2. *Tratarea clorurii de alil cu acid hipocloros şi obţinerea diclorhidrinelor* după reacţia de bază:

$$CH_2=CH-CH_2Cl + HOCl \rightarrow \begin{cases} CH_2OH-CHCl-CH_2Cl\ (70)\% \\ CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl\ (30)\% \end{cases}$$

Reacţia are loc în mediu alcalin (soluţie de hipoclorit de sodiu) pentru evitarea reacţiilor de adiţie. Temperatura de reacţie este de 25—30°C.

3. *Saponificarea clorhidrinelor la glicerină.* Saponificarea clorhidrinelor se face în două trepte:

a) prin tratare la cald (100°C) cu lapte de var, obţinîndu-se epiclorhidrina, care apoi,

b) prin tratare la rece (15°C) cu soluţie de hidroxid de sodiu (10%) şi sub presiune (3—8 at), trece în glicerină, conform reacţiilor:

$$\left.\begin{matrix} CH_2OH-CHCl-CH_2Cl \\ CH_2Cl-CHOH-CH_2Cl \end{matrix}\right\} + Ca(OH)_2 \rightarrow CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}}-CH_2Cl \qquad a)$$

$$CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\diagdown\,\diagup}{CH}}-CH_2Cl + NaOH + H_2O \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH + NaCl \qquad b)$$

Operaţiile acestea se fac în continuare fără să fie nevoie de purificarea epiclorhidrinei. Glicerina rezultată se concentrează pînă la 85% şi se purifică prin distilare la presiunea atmosferică,

urmată de extracție selectivă în xilen și apoi distilare în vid.

Procedeul se caracterizează printr-un consum foarte mare de clor; la fabricarea unei tone de glicerină se consumă, pe lîngă 620 kg propilenă, și 2 000 kg clor.

La fabricarea glicerinei prin procesul industrial descris se realizează un randament total de aproximativ 75% față de propilenă.

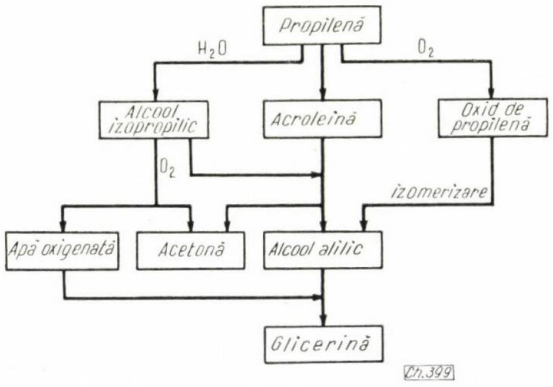


Fig. 2. Fabricarea glicerinei sintetice prin oxidare.

La fabricarea glicerinei cu ajutorul clorului mai există o variantă, care însă nu este aplicată industrial. După ce s-a obținut din propilenă și clor, clorura de alil nu se tratează cu acid hipocloros pentru obținerea diclorhidrinelor, ci cu sodă caustică, rezultînd alcool alilic, de la care, de asemenea, se poate ajunge la glicerină prin două căi: fie spre clorhidrine și apoi saponificarea lor la glicerină, fie prin tratarea directă a alcoolului alilic cu apă oxigenată, în prezența unui catalizator de tetraoxid de osmiu. Această ultimă variantă a procedeului se aplică și ca ultimă treaptă în celălalt procedeu de fabricare a glicerinei sintetice (fără clor), menționat în continuare.

Dacă s-ar putea realiza industrial reacția obținută în laborator de F r i e d e l și S i l v a încă în anul 1872, de clorurare a propilenei nu spre clorură de alil, ci direct la 1,2,3-triclor-propan, s-ar realiza un mare progres în fabricarea glicerinei sintetice.

Astfel prin reacția:

$$CH_2 = CH - CH_3 + 2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CHCl - CH_2Cl + HCl$$

rezultă triclor-propan, iar de la 1,2,3-triclor-propan prin simplă saponificare se ajunge la glicerină.

b) Fabricarea glicerinei din propilenă prin procedeul oxidării

Consumul mare de clor la fabricarea glicerinei prin procedeul anterior scumpește mult produsul final; din această cauză s-a imaginat și apoi s-a realizat chiar industrial un alt procedeu, mai economic, care are la bază tot propilena, dar care nu mai folosește clor în nici o fază de reacție, utilizînd în special procese de oxidare și hidratare. Procedeul este destul de complicat, avînd cinci trepte de reacție, însă are avantajul, față de cel precedent, că folosește ca materie primă propilenă, aer și apă.

Glicerina rezultă prin reacția dintre alcool alilic și apă oxigenată. Fabricarea alcoolului alilic are însă loc prin reacția dintre alcoolul izopropilic și acroleină, iar fiecare dintre acestea se prepară, la rîndul lor, din propilenă. Succesul procedeului a constat însă în faptul că s-a putut realiza și apa oxigenată, care intră în reacția finală, pornindu-se tot de la propilenă, și care este mult mai ieftină decît cea fabricată prin procedeul peroxid de bariu sau prin procedeul persulfat de amoniu.

Acest procedeu este schematizat în figura 2 și are la bază următoarele etape:

1. *Hidratarea propilenei la alcool izopropilic.* Această reacție poate avea loc fie în fază lichidă (cu catalizator acid sulfuric), fie în fază gazoasă (cu catalizator acid fosforic sau wolframic). Reacțiile pentru prima variantă sînt:

$$CH_2 = CH - CH_3 + H_2SO_4 \rightarrow HSO_4 - CH(CH_3)_2 \quad c)$$

$$HSO_4 - CH(CH_3)_2 + H_2O \rightarrow CH_3 - CHOH - CH_3 + H_2SO_4 \quad d)$$

În practică însă nu au loc numai aceste două reacții, ci apar și altele secundare, dintre care menționăm numai polimerizarea catalitică a propilenei și formarea de esteri dialchilici:

$$CH_3 - CHOH - CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3 - CO - CH_3 + H_2O_2$$

Reacția are loc la temperatura de 20°C la 8—9 at presiune, iar timpul de reacție este de 4—6 ore. Randamentul final al acestei faze este de aproximativ 75%. Cînd hidratarea propilenei se face în fază gazoasă, atît temperatura cît și presiunea din reactor sînt mai ridicate decît în faza lichidă menționată.

2. *Oxidarea alcoolului izopropilic la acetonă și apă oxigenată.* Această reacție:

$$CH_3 - CHOH - CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3 - CO - CH_3 + H_2O_2$$

s-a realizat industrial abia în anul 1957 și se aplică, în principal, pentru fabricarea apei oxigenate necesare procedeului. Utilizările apei oxigenate s-au extins foarte mult și în alte domenii și în special ca agent de înălbire în industria textilă, a celulozei și hîrtiei etc.

Această reacție de oxidare are loc în fază lichidă avînd la bază alcool izopropilic 88% și apă 12%, amestec care este oxidat cu oxigen; se obține un randament în apă oxigenată de 93% față de alcool izopropilic, iar dacă se calculează la apă oxigenată purificată randamentul este de 87%.

Oxidarea aceasta se poate face și în fază gazoasă, cînd alcoolul izopropilic folosit este în concentrație de numai 20%, temperatura de reacție de 400—450°C, iar randamentul de acetonă de 95% din teoretic.

3. *Oxidarea propilenei la acroleină* are la bază reacția:

$$CH_2 = CH - CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CH{\cdot}O + H_2O.$$

Materia primă folosită în această reacție este: propilenă 25—30%, aer 30—45%, iar restul vapori de apă. Reacția se face deci nu cu oxigen curat, ci cu aer. Ea este totuși puternic exotermă și greu de dirijat. Timpul de reacție este de numai cîteva zecimi de secundă. Presiunea de lucru este de 1—10 at, iar temperatura de 250—450°C. Deși conversia este mică

și separarea produselor secundare greoaie (aldehide, anumiți acizi organici, oxid de carbon), procedeul este socotit totuși avantajos.

Drept catalizator se folosește oxidul cupros. Randamentul acestei reacții este de 80% față de propilena întrebuințată.

4. *Fabricarea alcoolului alilic din alcool izopropilic și acroleină.* De fapt, din această reacție rezultă alcool alilic și acetonă:

$$CH_3-CHOH-CH_3 + CH_2=CH-CH\cdot O \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2=CH-CH_2OH + CH_3-CO-CH_3.$$

Reacția este catalizată de un amestec de oxid de magneziu (80%) și oxid de zinc (20%). Temperatura este de 400°C, iar presiunea este puțin superioară celei atmosferice. În reacție trebuie să se evite prezența apei și a hidrogenului, pentru ca acestea să nu reacționeze cu acroleina. Durata reacției este de 10—15 ore, iar randamentul de 77%.

Alcoolul alilic care rezultă din această reacție și care se folosește mai departe la fabricarea glicerinei se poate utiliza și la fabricarea materialelor plastice poliesterice, precum și în industria farmaceutică și a parfumurilor.

5. *Producerea glicerinei din alcool alilic și apă oxigenată.* Este de fapt tot un fel de reacție de hidratare a alcoolului alilic, însă cu ajutorul celor doi oxidrili pe care-i dă apa oxigenată:

$$CH_2=CH-CH_2OH + H_2O_2 \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH.$$

Reacția are loc la temperatura de 50—100°C pe baza unui raport molar alcool alilic: apă oxigenată, care poate varia de la 1,1:1 la 4:1.

Excesul de alcool asigură o transformare mai bună în glicerină. Timpul de contact este de 2—6 ore, iar randamentul reacției este indicat la aproximativ 80%. Randamentul final al acestui procedeu, cu toate cele cinci trepte de reacție, nu depășește 66%.

În anul 1961 s-a început în străinătate construirea unei fabrici noi, care va fi terminată în cursul acestui an, după o variantă mai simplificată a acestui procedeu. De la propilenă se trece în prima etapă la oxid de propilenă, iar prin izomerizarea acestuia la 240—255°C se ajunge la alcool alilic. Alcoolul alilic este tratat apoi — ca și în procedeul de bază — cu apă oxigenată, fabricată tot din propilenă după metoda indicată (*b*, pct. 1, 2).

Reacțiile chimice ale acestei variante sînt:

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[H_2O_2]{O_2} CH_2-CH-CH_3 \xrightarrow[(85\%)]{\text{izomerizare}}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown O \diagup$$
$$CH_2=CH-CH_2OH \longrightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

Aspecte economice

1. *Compararea procedeelor*

O comparație tehnico-economică între cele două procedee de bază pentru fabricarea glicerinei din propilenă, prin metoda clorurării sau a oxidării, nu este ușor de întocmit și ea nu este redată în nici un articol din literatura de specialitate.

Pentru a putea urmări mai bine treptele de reacție și a compara procedeele menționate, ele au fost centralizate și numerotate în figura 3. Se constată, din figura 3, că sînt cinci variante prin care se poate ajunge la glicerină, și anume prin reacțiile numerotate: *a)* 1, 2, 3, 4, 5 sau *b)* 1, 2, 6, 7, 5 sau *c)* 1, 2, 8, 9, 5 sau *d)* 8, 10, 11 sau *e)* 8, 10, 12, 13.

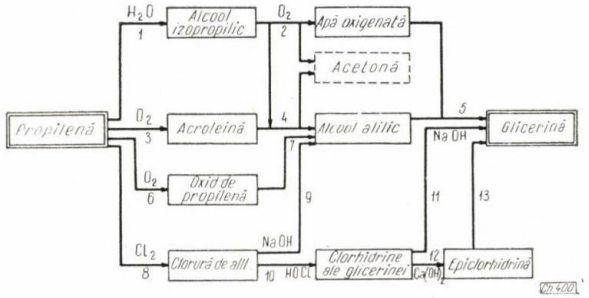


Fig. 3. Schema centralizată a procedeelor industriale de fabricare a glicerinei din propilenă.

Primele două (*a* și *b*) se referă la procedeul prin oxidare, iar celelalte trei (*c*, *d*, *e*) la cel prin clorurare.

Pentru o comparație economică a diferitelor procedee s-a întocmit tabela 1, în care sînt prezentate consumurile specifice de materii prime pentru principalele procedee. Întrucît în literatura de specialitate s-au găsit date numai pentru primele trei procedee, pentru celelalte două consumurile de materii prime s-au calculat pe baza randamentelor reacțiilor fiecărei trepte.

La procedeele cu clor se constată că acesta participă, ca pondere la valoarea materiilor prime folosite, cu cel puțin de două sau de trei ori mai mult decît ponderea propilenei.

La procedeele III, IV și V, în care se folosește apă oxigenată, se constată că, în cazul cînd ea este cumpărată de la o altă întreprindere, utilizarea procedeului este prohibitivă (III și IV), căci numai valoarea materiilor prime ar egala sau ar depăși costul de vînzare al glicerinei.

Rămîn deci cu perspective economice clare numai variantele I și V, și în mai mică măsură varianta II.

Procedeul V, deși dă în final un randament de numai 66%, rămîne deosebit de atrăgător prin faptul că folosește ca bază de plecare numai propilena (și eventual într-o singură treaptă oxigen). Menționăm că pentru a se ajunge la 1 000 kg glicerină sînt necesare totuși cantități importante de propilenă, și anume:

990 kg propilenă pentru fabricarea a 960 kg alcool izopropilic;
940 kg propilenă pentru fabricarea a 940 kg acroleină;
890 kg propilenă pentru fabricarea a 460 kg apă oxigenată.

În total, deci, pentru tona de glicerină este nevoie de cantitatea de 2 820 kg propilenă. Propilena este însă foarte ieftină (60 Rb/t) și, comparînd procedeele IV și V, se vede că diferența mare este la folosirea apei oxigenate, dacă proveniența acesteia este din comerț (procedeul IV) sau fabricată tot din propilenă în instalație (procedeul V).

Tabela 1

CONSUMURILE SPECIFICE DE MATERII PRIME LA FABRICAREA UNEI TONE DE GLICERINĂ SINTETICĂ

Materii prime	U/M	Procedee prin clorurare						Procedee prin oxidare			
		I propilenă-clorură de alil-diclorhidrine-epiclorhidrină-glicerină		II propilenă-clorură de alil-alcool alilic-clorhidrină-glicerină		III propilenă-propilen-clorhidrină-oxid de propilenă-alcool alilic ($+H_2O_2$)-glicerină		propilenă-alcool izopropilic-acroleină-alcool alilic-apă oxigenată-glicerină			
								IV apă oxigenată cumpărată		V apă oxigenată fabricată din propilenă în aceeași instalație	
		cantități	valoare, Rb	cantități	valoare, Rb	cantități	valoare, Rb	cantități	valoare, Rb	cantități	valoare, Rb
Propilenă	kg	620	37	970	58	920	55	1 930	116	2 820	170
Clor	kg	2 000	126	2 200	138	1 500	100	—	—	—	—
Hidroxid de sodiu	kg	450	41	1 540	138	—	—	—	—	—	—
Hidroxid de calciu	kg	450	6	—	—	1 920	25	—	—	—	—
Apă oxigenată	kg	—	—	—	—	48	430	460	415	—	—
Total		—	210	—	334	—	610	—	537	—	170
% din prețul de vînzare			40		64		116		101		32

Au fost luate în considerare următoarele prețuri în Rb/t:

propilenă	60
clor	63
hidroxid de sodiu	90
hidroxid de calciu	13
apă oxigenată (calculată 100%)	900

Sursa: F a i t s, Industrial Chemicals (pentru procedeul I). Himiceskaia nauka i promîșlennost, nr. 3/1956 (pentru procedee'e II și III). Colectivul economic C.D. M.I.P.C. (procedee'e IV și V).
Chem, Eng. News, 30.X.1961 (pentru prețuri).
Transformarea în ruble noi s-a făcut la valoarea: 1 dolar = 0,90 ruble.

Așadar, față de prețul de vînzare al glicerinei sintetice de 525 Rb/t, se constată că costul materiilor prime reprezintă pentru procedeul I 40%, pentru procedeul II 64%, iar pentru procedeul V 32%. La procedeul V trebuie avut în vedere faptul că rezultă ca produs secundar și acetona, care scade prețul de cost al glicerinei.

2. *Capacități, investiții*

În țările capitaliste sînt numai șase uzine în producție pentru fabricarea glicerinei sintetice pe bază de propilenă.

Patru dintre aceste uzine se găsesc în Statele Unite, una în Olanda și una în Franța. De asemenea este în curs de construcție o altă uzină în Japonia, care se construiește cu ajutorul tehnic al Societății belgiene Solvay. Capacitatea uzinelor variază foarte mult, de la 5 500 la 50 000 t/an.

Șase uzine lucrează prin procedeul clorurării și numai una singură funcționează pe bază de acroleină—apă oxigenată. Ultima a fost construită numai în cursul anului trecut.

O uzină cu o capacitate de 16 000 t construită în anul 1959 pentru procedeul clorurării a necesitat cheltuieli de construcție în valoare de 9,7 mil. Rb, ceea ce revine la 600 Rb/t/an.

3. *Utilizări și preț de cost*

În ceea ce privește utilizările glicerinei, întrucît nu dispunem de cifre pe plan mondial, repartizarea consumului pentru anul 1960 în Statele Unite este: 43% la fabricarea rășinilor alchidice, 19% la prelucrarea tutunului, 13% la fabricarea articolelor de toaletă, 7% la fabricarea nitroglicerinei, 5% la produsele farmaceutice etc. În Anglia, în același an, rășinile alchidice au reprezentat 25% din consumul de glicerină, 20% în industria hîrtiei, 15% la fabricarea cosmeticelor, 10% în industria farmaceutică etc.

Glicerina este deci tot mai mult solicitată în domeniul rășinilor sintetice, dar utilizările ei se extind în domeniile cele mai variate: de la industria chimică, alimentară și a hîrtiei, pînă la industria textilă, a explozivilor și tutunului. Cantități importante de glicerină se mai folosesc în cosmetică, în industria pielăriei, în industria farmaceutică, a hîrtiei, a celofanului etc.

Prețul glicerinei sintetice (puritate 99,5%) este egal cu prețul glicerinei naturale rafinate, 525 Rb/t în anul 1961. Prețul glicerinei naturale brute cu concentrația de 88% este mai scăzut, și anume în jurul a 419 Rb/t. Evoluția lor pentru ultimii nouă ani este dată în tabela 2.

Tabela 2

EVOLUȚIA PREȚULUI GLICERINEI
(în ruble noi/t)

Anul	Glicerină naturală brută (88%)	Glicerină sintetică (99,5%) sau glicerină naturală rafinată (99%)
1953	675	785
1954	455	675
1955	455	595
1956	415	595
1957	357	555
1958	376	555
1959	415	575
1960	438	575
1961	415	525

Concluzii

Examinînd dezvoltarea masivă a producției de glicerină sintetică pe baza propilenei ieftine din petrol, se constată că în ultimii paisprezece ani — de cînd a început industrial această producție — s-a ajuns la o capacitate de producție de aproape 150 mii t/an.

Se mai observă că fabricile existente și cele în construcție au capacități care variază între 5 500 și 50 000 t/an. Din cele șapte fabrici de glicerină, șase au la bază procedeul de clorurare și una singură folosește procedeul mai nou, de oxidare.

Chiar pentru țările care au disponibilități mari de clor — cum este și țara noastră — procedeul prin oxidare este mai avantajos, dacă, bineînțeles, apa oxigenată se fabrică în instalație. Secția de apă oxigenată poate fi dimensionată peste necesitățile producției de glicerină, căci plusul de apă oxigenată este cu ușurință absorbit în alte domenii noi (industria textilă, a celulozei).

Realizarea într-un termen scurt a unei instalații de glicerină sintetică în țara noastră, unde baza de materii prime este extrem de favorabilă, ar asigura și mari posibilități de export.

Bibliografie

1. Fedorenko, N. D. Hmelnițkaia. În: Himiceskaia nauka i promîșlennost, nr. 3, martie 1958.
2. Sergiev, A. S. și Vinogradov, A. În: Himiceskaia nauka i promîșlennost, nr. 3, martie 1956.
3. Jukelson, I. Tehnologia sintezei organice de bază. București, Editura tehnică, 1958.
4. Faits, W. și Kayes, D. În: Industrial Chemicals 1957, p. 408–419.
5. Sherwood, P. W. În: World Petroleum, nr. 7, iul; nr. 8, aug.; nr. 9, sept.; nr. 11, noiem. 1958.
6. Fourer, M. În: Industrie Chimique Belge, nr. 6, iun. 1960, p. 649–656.
7. * * * În: Chemical & Engineering, 9 mai 1960 și 5 iunie 1960.
8. * * * În: Chemical Week, 21 ian. 1961.
9. * * * În: Chemical Age, 14 oct. 1961, p. 593 și 9 dec. 1961.
10. * * * În: La chimica e l'industria, nr. 8, aug 1961, p. 875–880.
11. * * * În: BIKI, 13 febr. 1960.
12. Ullmann Encyclopedie der Technischen Chemie, vol. 8, 1957.
13. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 7, 1951, p. 216–229.
14. * * * În: Industria chimică – caiet selectiv I.D.T., nr. 6, 1960.
15. Alcool et Derivés, ian. 1957.

DOCUMENTARE

Anorganică

Noi izotopi radioactivi

Prin bombardarea cu particule accelerate, în ciclotron au fost obținuți trei izotopi radioactivi noi, și anume arsen-74, cobalt-57 și stronțiu-85. ^{74}As se întrebuințează la diagnoza tumorilor cerebrale datorită proprietăților radioactive deosebite, ^{57}Co la marcarea vitaminei B_{12}, la cercetarea anemiei pernicioase, iar ^{85}Sr la studierea metabolismului stronțiului.

010–1–057

Dizolvarea aliajelor de uraniu-molibden, utilizate drept combustibil nuclear

A fost elaborat un procedeu de dizolvare în acid azotic a aliajelor de uraniu-molibden, folosite drept combustibil nuclear. La dizolvarea aliajului trebuie respectate unele condiții speciale, în vederea obținerii unor soluții relativ concentrate de uraniu (~0,75 molare sau mai concentrate) în mediu slab acid, deoarece polimolibdatul de uraniu și trioxidul de molibden au o solubilitate redusă. Prin dizolvarea aliajului într-o soluție 3–5 *M* de acid azotic cu un adaos de 0,5–1 mol azotat feric, formarea precipitatelor poate fi evitată.

Aliajul poate fi dizolvat în acid azotic concentrat ($\geqslant 12$ *M*); însă, în acest caz, trioxidul de molibden precipitat trebuie să fie eliminat prin filtrare, și precipitatul trebuie să fie prelucrat pentru eliminarea uraniului și plutoniului oclus.

010–1–058

Utilizări noi pentru plumb și pentru compușii săi

Plumbul metalic se întrebuințează recent pentru izolări acustice și contra vibrațiilor. Foile de policlorură de vinil sau de poliacetat de vinil care conține plumb metalic fin dispersat sînt foarte adecvate pentru izolări acustice. Pentru micșorarea vibrațiilor clădirilor înalte din centrele cu un trafic intens, fundațiile clădirilor sînt izolate cu straturi alternative de azbest și de plumb.

Telurura de plumb se întrebuințează la generarea curentului electric în dispozitive termoelectrice. Acest material este cel mai eficient cunoscut pînă în prezent, în intervalul de temperatură de 250–650°C și dă un randament de 7–8% în conversia energiei termice.

Amestecul special de zirconat și de titanat de plumb este un material piezoelectric excelent, avînd un punct Curie de 312°C. Acesta se întrebuințează pentru dispozitive ultrasonice, pentru menținerea încărcării electrostatice permanente a filtrelor de gaze etc.

Un nou pigment, silicocromatul de plumb, este în prezent în curs de experimentare.

010–1–059

Recuperarea electrolitică a clorului din acidul clorhidric

Recuperarea clorului din acidul clorhidric, rezultat ca produs secundar la clorurările compușilor organici, constituie o problemă foarte importantă din punctul de vedere al rentabilității proceselor tehnologice.

Recuperarea clorului prin oxidarea acidului clorhidric, electroliza directă a acidului clorhidric, electroliza clorurii cuprice, pentru obținerea clorurii cuproase și a clorului, și alte procedee ridică probleme tehnice dificile din cauza coroziunii, necesitînd concomitent și un consum de energie destul de ridicat.

Noul procedeu se bazează pe electroliza clorurii de nichel, obținută din nichel și acid clorhidric conform reacției:

$$Ni + 2HCl \rightarrow NiCl_2 + H_2$$
$$NiCl_2 \rightarrow Ni + Cl_2$$

Consumul de curent electric se cifrează la 1 350 kWh/t clor. Electroliza se efectuează în soluție apoasă, conținînd ~22% $NiCl_2$, la pH = 1,3–3,5, la temperatura de 65°C. Anodul este confecționat din carbon, iar catodul din nichel sau din carbon, fără diafragmă. Catodul de carbon se acoperă în cursul electrolizei cu un strat de nichel.

Folosind cel puțin două celule, procedeul poate fi executat în funcționare continuă.

010–1–060

Organică

Adiția fotochimică a acizilor organici la alchene superioare

Prin adiția acizilor carboxilici la alchene superioare, catalizată de raze ultraviolete, se formează prin telomerizare acizi carboxilici cu catene ramificate pe lîngă hidrocarburi

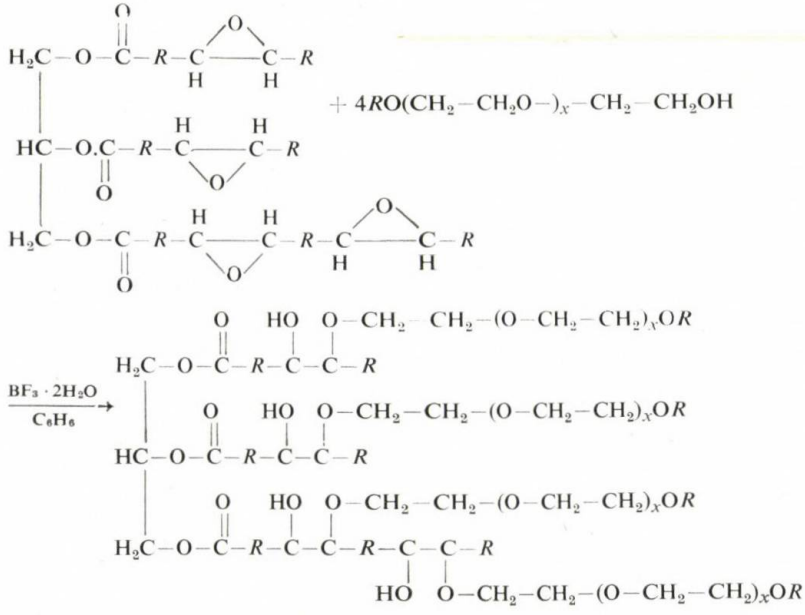
polimerizate. În cazul folosirii alchenelor cu dublă legătură în poziţia 1, se formează aducţi în proporţie de 1 : 1 cu acizii organici, cu un randament de ~75% mol. Pentru obţinerea unei cantităţi de 1 kg aduct este necesară o putere de aproximativ 4,2 kWh.

010–2–048

O nouă clasă de detergenţi neionici

Au fost obţinuţi noi detergenţi prin oxietilarea uleiurilor de soia şi de in epoxidate. Uleiurile epoxidate, cu un conţinut de 7–9% oxigen oxiranic, se condensează în soluţie benzenică cu glicoli polioxietilenici, în prezenţa dihidratului de fluorură de bor, care serveşte drept catalizator. Poliglicolii întrebuinţaţi la condensare au greutăţi moleculare între 150 şi 1 050. Drept catalizatori de condensare pot fi folosiţi, în afară de fluorură de bor, o serie de catalizatori eficienţi în reacţia Friedel-Crafts. Detergenţii obţinuţi au greutăţi moleculare care variază între 2 500 şi 6 000, adică de 4–10 ori mai mari decît detergenţii neionici folosiţi pînă în prezent, şi au o structură micelară neobişnuită; ei nu au o concentraţie critică micelară, aşa cum ar fi de aşteptat, din cauza limitelor largi ale maselor moleculare. Ca urmare a structurii moleculare deosebite, aceşti detergenţi spumează numai slab, dar au o spumă foarte stabilă.

Sinteza noilor detergenţi are loc conform schemei:



În molecula polioxietilenglicolului, *R* înseamnă o grupă metilică sau un alchilfenol.

Produsele obţinute pot fi folosite ca agenţi de spălare, ca emulgatori, muianţi, produse pentru avivare, lubrifianţi etc. Cei care conţin în molecula lor grupe alchil-fenolice dau un tuşeu plăcut materialelor textile tratate cu ei.

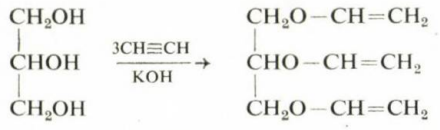
010–2–049

Reacţii chimice cu acetilenă în fază lichidă sub presiune

A fost pus la punct un procedeu de prelucrare a acetilenei în fază lichidă, sub presiune înaltă, în mediu de dizolvant, la temperaturi medii. Reacţia se efectuează în modul următor: acetilena pură se absoarbe în amestecul de dizolvant şi reactant, la temperatură joasă şi la presiuni de 7–21 kg/cm², după care amestecul de reacţie se pompează printr-o serpentină de înaltă presiune (105–140 kg/cm²) la temperatura menţinută constantă, timp de 2–10 min.

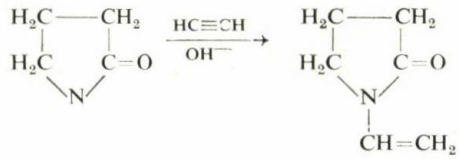
S-au executat vinilări de alcooli, de mercaptani, de pirolidonă şi etinilarea cetonelor, precum şi condensări. Reacţiile au loc în mediu alcalin.

Din glicerină a fost obţinut, de exemplu, 1,2,3-trivinoxipropan:

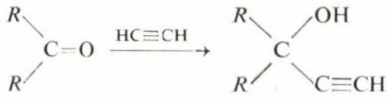


cu un randament de 5–10%, pe lîngă alte produse, şi produse de degradare vinilate.

N-vinil-pirolidona a fost obţinută din pirolidonă şi acetilenă conform reacţiei:



Prin etinilarea cetonelor se pot obţine carbinoli după schema:



010–2–050

Izomerizarea alcanilor în prezenţa acidului clorhidric

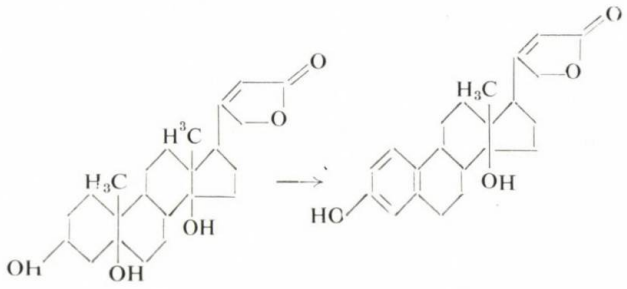
Acidul clorhidric are un efect sinergetic pronunţat asupra izomerizării butanului, pentanului şi hexanului, în prezenţa catalizatorilor de platină, rodiu sau paladiu, pe suport de alumină. Activitatea catalizatorilor scade însă repede, deoarece acidul clorhidric atacă suportul. Acest fenomen nu are însă loc dacă suportul conţine 10–12% trioxid de bor. Acest catalizator dă rezultate foarte bune şi nu este influenţat în mod nefavorabil de prezenţa alchenelor sau a hidrocarburilor aromatice din materia primă.

010–2–051

Aromatizarea microbiologică în seria steroizilor

S-a obţinut un compus steroid care conţine în molecula sa atît o grupă fenolică, caracteristică hormonilor estrogeni, cît şi o lactonă nesaturată, caracteristică medicamentelor din grupa *digitalis*.

Ca materie primă se foloseşte strofantidina (1), care, prin fermentare cu ajutorul microorganismului *Noncardia restrictus*, se transformă întîi în anhidro-strofantidonă şi apoi, prin produse intermediare necunoscute, în noul compus 3β,14-dihidroxi-5β-card-1,3,5(10),20(22)-tetraenolidă (2):



(1) (2)

Noul compus este în curs de experimentare clinică.

010–2–052

RECENZII

Probleme tehnologice actuale în fabricarea cauciucului sintetic. *Biblioteca analelor romîno-sovietice, seria tehnică, nr.* 89.

Seria tehnică din Biblioteca analelor romîno-sovietice privind « *Probleme tehnologice actuale în fabricarea cauciucului sintetic* » cuprinde o serie de articole interesante, ţinînd seamă de dezvoltarea pe care o ia industria cauciucului la noi în ţară.

Făcînd o analiză a diverselor aspecte şi criterii la alegerea procedeului de fabricare a divinilului şi α-metilstirenului, M. Stănciulescu arată că *n*-butenele, fracţiunea butan-butene şi *n*-butanul sînt materia primă optimă pentru obţinerea divinilului. Ca procedeu industrial se poate folosi dehidrogenarea *n*-butanului în două trepte (treapta I — pat fluidizat, treapta II — reactor adiabatic) atunci cînd drept materie primă se folosesc atît *n*-butanul cît şi *n*-butenele, cum este şi cazul la noi în ţară. Autorul recomandă separarea *n*-butanului de *n*-butene prin distilarea extractivă cu soluţie apoasă de acetonă. Pentru separarea divinilului din fracţiunea buten-divinil, se indică procedeul bazat pe principiul chemosorbţiei, cu utilizarea soluţiei amoniacale de acetat de cupru.

Pentru obţinerea izopropilbenzenului se poate folosi ca materie primă fracţiunea propan-propenă, deoarece are avantajul că elimină necesitatea unei instalaţii de separare a propenei pure. Ca procedeu industrial prezintă avantaje procedeul alchilării benzenului cu fracţiunea propan-propenă în prezenţă de catalizator $AlCl_3$.

Analizînd procedeele de obţinere a α-metilstirenului, autorul arată că procedeul prin dehidrogenare catalitică a izopropil-benzenului în reactor adiabatic prezintă, în raport cu procedeul de oxidare a izopropilbenzenului, avantajul unui număr de faze mai redus, al unui grad de conversie mai mare şi evită necesitatea folosirii unor materiale antiacide.

B. S. Konotkovici şi colaboratorii prezintă date privind elaborarea metodei industriale de obţinere a α-metilstirenului prin dehidrogenarea izopropilbenzenului într-un reactor adiabatic. Datele se referă la dehidrogenarea catalitică directă a izopropilbenzenului la α-metilstiren, cu diluare cu vapori de apă, pe cîţiva catalizatori industriali.

În legătură cu sinteza catalitică a monomerilor stirenici: α-metilstiren şi *p*-α-dimetilstiren, I. V. Nicolescu şi A. Modestinu-Nicolescu studiază valoarea practică a unor catalizatori luînd în considerare corelaţia dintre activitatea, selectivitatea, indicele de selectivitate şi valorile energiei aparente de activare ale reacţiei principale şi secundare. Studiul scoate în evidenţă calităţile catalizatorului pe bază de oxid de zinc.

Ocupîndu-se de separarea izoprenului dintr-un amestec de hidrocarburi prin metoda chemosorbţiei cu soluţii de săruri de cupru, M. I. Bogdanov şi E. P. Krusinskaia stabilesc corelaţia dintre solubilitatea izoprenului şi izomerilor izoamilenei în soluţie amoniacală-apoasă de salicilat de cupru şi concentraţia amoniacului.

În ciclul « *Studiul proceselor de separare a hidrocarburilor* C_5 *prin metode de rectificare* », L. S. Kofman şi T. N. Matveeva publică comunicarea « *Despre separarea principalilor componenţi ai catalizatului de dehidrogenare a izopentanului prin metoda rectificării* ». Autorii ajung la concluzia că posibilitatea aplicării industriale a metodei de rectificare pentru separarea izoprenului de celelalte hidrocarburi C_5 este limitată din cauza necesităţii unor raţii de reflux mari, ceea ce comportă un consum mare de abur.

În cea de-a doua comunicare: « *Separarea hidrocarburilor* C_5 *prin rectificare azeotropă cu formiat de metil* », L. S. Kofman şi T. N. Matveeva arată că rectificarea azeotropă cu o soluţie de metanol poate găsi o utilizare limitată pentru concentrarea prealabilă a izoprenului în amestecurile C_5, care conţin o cantitate însemnată de izopentan.

T. K. Poshalis şi colaboratorii se ocupă de obţinerea cauciucurilor moi butadien-nitrilice.

Tratînd despre polimerizarea izoprenului sub acţiunea radiaţiilor γ, V. S. Ivanov şi colaboratorii ajung la concluzia că, sub acţiunea radiaţiilor γ de ^{60}Co asupra izoprenului, se obţine un polimer al cărui randament este direct proporţional cu doza de iradiere în cazul unor variaţii mici ale dozei-debit.

Reţin, de asemenea, atenţia articolele « *Situaţia actuală şi sarcinile chimiei şi tehnologiei obţinerii monomerilor pentru cauciucurile sintetice* » de M. I. Farberov şi « *Unele aspecte de obţinere a izoprenului din dimetildioxan* » de J. Herşcovici şi colaboratorii.

Analele romîno-sovietice, chimie, nr. 1/1962

Analizînd legile sorbţiei şi ale schimbului de ioni pe oxizi şi hidroxizi amfoteri, G. M. Jabnova şi E. V. Egonov ajung la concluzia că în acest caz pot avea loc următoarele procese de sorbţie: schimbul ionic în stratul primar cu ionii care determină potenţialul; schimbul ionic în stratul exterior (secundar); schimbul simultan anionic şi cationic în stratul exterior (în apropierea punctului izoelectric); sorbţia chimică în mediu acid cu formare de săruri bazice şi alte combinaţii superficiale; sorbţia chimică în mediu alcalin cu formare de aluminaţi, feriţi, zincaţi şi alte combinaţii; sorbţia moleculară la concentraţii mari de electrolit şi valori ale *p*H apropiate de ale soluţiilor neutre; schimbul de cationi şi anioni în molecule, sorbite după tipul sorbţiei moleculare, cu cationii şi anionii soluţiei; sorbţia concomitentă a anionilor cu cationi polivalenţi şi a cationilor cu anioni cu mai multe sarcini, legate de redistribuirea sarcinii pe suprafaţă.

Reţine atenţia documentatul articol al lui E. A. Materova şi F. A. Belinskaia « *Proprietăţile de electrod ale membranelor schimbătoare de ioni* ». În cadrul unui studiu privind chimia radiaţiilor în soluţii apoase, V. A. Senpatii analizează următoarele probleme: etapele principale de dezvoltare a concepţiilor asupra proceselor chimice sub acţiunea radiaţiilor în soluţii apoase; concepţia asupra radicalilor intermediari ai radiolizei apei; moleculele de apă ionizate şi excitate prin transformarea substanţelor dizolvate sub acţiunea radiaţiilor.

B. A. Dolgoplosk şi E. I. Tineakova analizează diverse aspecte ale sintezei cauciucurilor cu destinaţie generală.

În cadrul unui articol cu privire la polimerii filabili, G. I. Kudreaţev şi A. A. Konkin prezintă noi poliamide, şi anume: fibrele poliazinice, polimeri din furfurol şi acid levulic, poliamide cu fosfor, bispoliamide, poliamide cu cicluri fenilice şi ciclohexilice, poliamide piperazinice. De asemenea sînt prezentate noi poliureide, poliesteri şi polianhidride.

P. Spacu şi D. Camboli semnează un interesant studiu privind aplicaţiile nitroprusiatului de sodiu în analiza chimică.

Revista publică lucrarea originală a lui I. I. Tunian şi colaboratorii săi referitoare la determinarea polarografică a caprolactamei şi aminoacizilor, produşi intermediari la fabricarea fibrelor sintetice.

La « Cronica vieţii ştiinţifice » sînt prezentate dări de seamă cu privire la diverse adunări şi consfătuiri tehnico-ştiinţifice ale chimiştilor sovietici.

M. Renert: **Calculul şi construcţia utilajului chimic,** vol. II, Editura de stat didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.

Volumul este consacrat studiului unor maşini din industria chimică, cum ar fi agregate cu tambur rotativ, granulatoare, centrifuge etc.

În cadrul lucrării, autorul urmăreşte reliefarea legăturii dintre construcţie şi rolul funcţional. Calculele funcţionale sînt aprofundate numai în măsura în care ele au un caracter mecanic şi nu fac obiectul disciplinei « Procedee şi aparate ».

Caracteristic pentru lucrare sînt analiza aspectelor constructive specifice şi alegerea materialelor de construcţie. Autorul insistă asupra calculelor organologice specifice utilajului studiat.

În prima parte a lucrării se prezintă agregate cu tambur rotativ. Autorul face iniţial o caracterizare a acestor agregate, stabileşte domeniile de utilizare, prezentînd şi o clasificare şi tipizare şi se adresează studenţilor secţiei de utilaj chimic a facultăţii de mecanică.

Prin expunerea corectă şi concisă a problemelor cît şi a numeroaselor exem-

plificări pe care le redă, cartea este valoroasă şi utilă pentru inginerul proiectant din industria chimică.

După ce descrie unele elemente de calcul funcţional, autorul prezintă construcţia şi calculul subansamblurilor şi al organelor care le compun. În încheierea acestei părţi, autorul prezintă unele perfecţionări din construcţii. În capitolul rezervat granulatoarelor se face la început o prezentare a noţiunilor fundamentale, pentru ca apoi să se descrie diverse tipuri de granulatoare.

Ultima parte a lucrării este consacrată descrierii centrifugelor.

După prezentarea domeniilor de utilizare şi a clasificării centrifugelor, autorul se ocupă de construcţia centrifugelor normale, de calculul şi echilibrarea rotoarelor, de supracentrifuge. Ca şi în capitolele precedente, se specifică perfecţionările intervenite pînă la încheierea lucrării. Cartea este scrisă la un nivel superior.

I. A. Levitin, G. M. Ronkin: **Compararea eficacităţii diferitelor sisteme de vulcanizare pentru obţinerea vulcanizatelor termorezistente din cauciuc butilic.** *Kauciuk i rezina*, **21**, *nr. 4/1962, p. 14—19.* În prezent, pentru vulcanizarea cauciucului butilic se folosesc în mod curent următoarele trei tipuri de sisteme de vulcanizare: sulf cu acceleratori organici; parachinoidioxim (sau dibenzoderivaţii lui) cu sulf şi accelerator organic sau cu un oxidant (PbO, Pb_2O_3, Pb_3O_4); răşini formaldehidice rezolice cu alchili substituiţi.

Pentru a se obţine termostabilitatea maximă posibilă a vulcanizatelor din cauciuc butilic, la Fabrica de anvelope din Moscova autorii au studiat detaliat toate cele trei tipuri de sisteme de vulcanizare.

Studiul comparativ al acestor sisteme arată că cel mai puţin termostabile sînt vulcanizatele cu sulf ale cauciucului butilic; o termostabilitate mai ridicată o au vulcanizatele sulfochinoidice. Neajunsul principal al sistemului de vulcanizare sulfochinoidic este tendinţa amestecurilor spre subvulcanizare.

Vulcanizarea cauciucului butilic cu răşini fenolformaldehidice rezolice cu alchili substituiţi este cea mai eficientă şi prezintă perspective pentru obţinerea vulcanizatelor termorezistente. Neajunsul principal al acestui tip de vulcanizare—vulcanizarea lentă—poate fi înlăturat prin introducerea în amestec a unor mici cantităţi de substanţe care activează procesul de vulcanizare (sărurile halogenate ale staniului, fierului, zincului sau polimeri halogenaţi —polietilena clorsulfonată, cauciucul cloroprenic şi cauciucul brombutilic), precum şi prin realizarea vulcanizării la temperaturi ridicate (pînă la 200°C).

Pătrunderea în amestecul de cauciuc butilic a cauciucurilor cu un grad de nesaturare ridicat, precum şi amestecarea sistemelor de vulcanizare cu sulf şi cu răşini determină înrăutăţirea proprietăţilor vulcanizatelor.

L. A. Niselson, I. V. Petrusevici, F. I. Samrai, T. F. Fedorov: **Cu privire la obţinerea borului elementar prin reducerea halogenurilor sale cu hidrogen.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr.* 5, 1962, *p.* 984—989. Autorii au studiat reacţia de obţinere a borului elementar prin reducerea halogenurilor sale cu hidrogen. Se prezintă schema instalaţiei şi parametrii de lucru. Borul se depune pe o bandă de tantal încălzită.

Se face o serie de consideraţii cu privire la relaţia dintre temperatura de depunere, raportul hidrogen/halogenură şi natura depozitului de bor obţinut.

G. I. Gorştein, G. A. Kumaneva, I. A. Kufarova: **Purificarea sulfatului de nichel de impurităţile de calciu, sodiu şi clor.** *Jurnal prikladnoii himii*, **35** *nr.* 5/1962, *p.* 1 008—1 016. Pe baza experienţelor efectuate în laboratorul uzinal s-a elaborat o metodă de purificare a soluţiilor de sulfat de nichel de impurităţile de calciu, sulfat de sodiu şi clor. Purificarea s-a studiat atît cu ajutorul cristalizării fracţionate a $NiSO_4$ din soluţii apoase cît şi cu ajutorul BaF_2 pentru îndepărtarea $CaSO_4$ sub formă de CaF_2.

Metoda furnizează un sulfat de nichel p.a. liber de impurităţi alcaline şi alcalinopămîntoase.

Iu. N. Usov, E. V. Skvarţova, V. S. Vîşenirski, G. V. Alferova, G. G. Kluişnikova, N. S. Smirnova: **Polimerizarea fracţiunii butan-butilenice din gazele de cracare pe un catalizator fosfatic pelicular.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 5/1962, p. 1 148—1 150.* S-au elaborat regimul optim al procesului de polimerizare a fracţiunii butan-butilenice pe un catalizator fosfatic pelicular, depus pe cuarţ sau nisip în prealabil tratat cu acid fluorhidric, precum şi metoda de regenerare a catalizatorului. Randamentul fracţiunii globale de diizobutilenă cu p. f.=90—150°C este de 64—70%. Reacţia este favorizată de temperatura de 175—185°C, de viteza volumetrică a gazelor de 75 ore^{-1} şi de introducerea periodică de H_3PO_4 proaspăt în catalizator.

A. I. Juravlev: **Determinarea radicalilor liberi în grăsimi.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr. 5/1962, p. 1 153—1 155.* Autorul arată că adaugarea de antioxidanţi naturali la lipidele oxidate duce la mărirea bruscă a intensităţii chemoluminescenţei lor. Această mărire este proporţională cu cantitatea de radicali liberi. În felul acesta se pot determina gradul de oxidare a grăsimilor şi conţinutul de radicali liberi după intensitatea chemoluminescenţei reacţiei «grăsime + antioxidant».

I. L. Kuranova, I. D. Şenin: **Metodă de obţinere a oxizilor acizilor nesaturaţi superiori.** *Jurnal prikladnoi himii*, **35**, *nr.5/1962, p. 1 155—1 157.* Autorii au elaborat o metodă de obţinere a oxizilor acizilor nesaturaţi superiori (erucic, hrasidic, eloidic, petrozelic şi petrozeloidic) bazată pe formarea bromacetoxiacizilor în reacţia dintre acizii nesaturaţi şi *N*-bromsuccinimidă, urmată de trecerea la oxizii respectivi. Metoda a fost verificată şi pentru esterii metilici ai acizilor respectivi. Randamentele de oxizi obţinute sînt de 80—90%.

M. E. Levinter, M. A. Tanatarov: **Determinarea cocsificabilităţii produşilor petrolieri la cracarea catalitică.** *Himia i tehnologhiia topliv i masel*, *nr. 6/1962, p. 10—22.* Autorii descriu o metodă rapidă de apreciere a cocsificabilităţii materiilor prime supuse cracării catalitice în condiţii standard prin determinarea directă a randamentului de cocs.

Se descriu aparatura şi modul de lucru. Experienţele efectuate cu patru tipuri de derivaţi petrolieri au arătat că, cu creşterea raportului catalizator/materie primă, randamentul de cocs creşte. În cadrul noii metode, ca şi în condiţii industriale, randamentul de cocs s-a dovedit a fi o mărime aditivă.

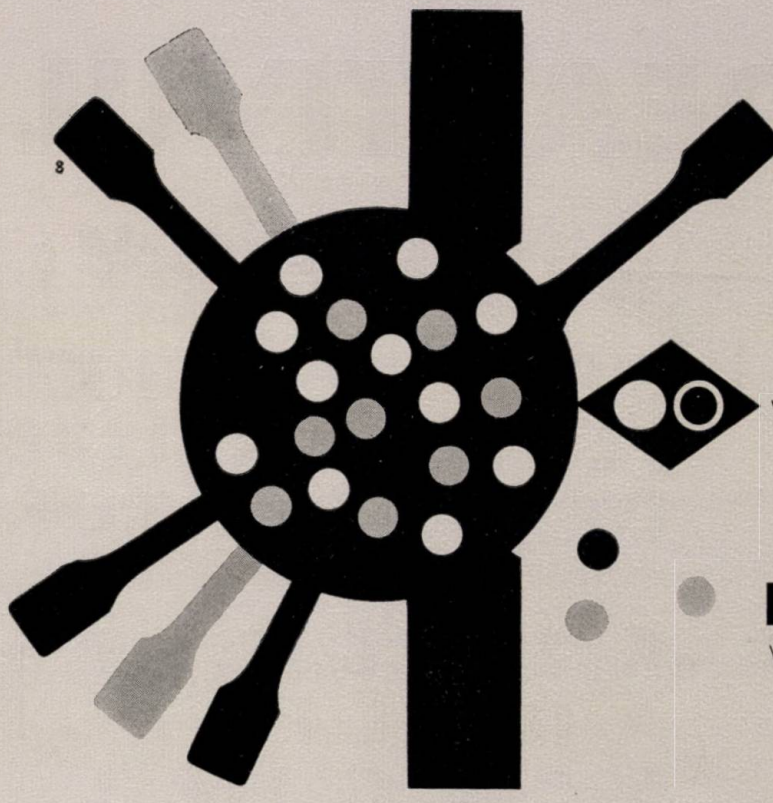
F. N. Mazitova, S. K. Ermakova: **Utilizarea uleiului siloxanic ca fază staţionară pentru cromatografia gaz-lichid a hidrocarburilor C_2—C_6.** *Himia i tehnologhiia topliv i masel*, *nr. 6/1962, p. 64—65.* Autorii au utilizat cu succes uleiul siloxanic SM-2 (obţinut din produşii hidrolizei apoase a dimetildiclorsilanului, avînd formula $[(CH_3)_2SiO]_n$, unde $n \geqslant 7$) ca fază staţionară la separarea cromatografică a hidrocarburilor C_2—C_6 prin cromatografie gaz-lichid. O excepţie sînt 2,3-dimetilbutanul şi 2-metilpropanul, care se eluează împreună şi nu se separă complet de ciclopentan.

S. M. Repinski: **Măsurarea conductibilităţii superficiale a germaniului aflat în contact cu o soluţie slab conductibilă.** *Vestnik LGU, seria fiziki i himii, nr. 2/1962, p. 103—106.* Studiul proprietăţilor electrice ale semiconductoarelor, în contact cu o soluţie, are o mare importanţă pentru determinarea comportării suprafeţei staţionare a acestora. Autorii au elaborat o metodă de cercetare în acest sens, bazată pe măsurarea conductibilităţii unei probe subţiri de germaniu, la care una dintre suprafeţe este în contact cu o soluţie slab conductibilă, iar cealaltă se află într-o atmosferă de gaz inert (azot uscat şi liber de oxigen), care nu modifică proprietăţile electrice ale probei studiate.

S. A. Şenikarev, A. R. Kurbanov: **Studiul termodinamic al unor cloruri de tantal.** *Vestnik LGU, seria fiziki i himii, nr. 2/1962, p. 144—151.* În lucrare se prezintă o serie de date noi asupra sublimării, evaporării şi disocierii $TaCl_5$ şi a disproporţionării $TaCl_4$, obţinute prin metoda statică cu manometrul de zero. Autorii au studiat tensiunile vaporilor saturaţi şi nesaturaţi ai $TaCl_5$ în intervalul de temperaturi 425—1 020°K şi au calculat caracteristicile termodinamice (ΔH şi ΔS) pentru procesele arătate. De asemenea s-a studiat stabilitatea termică a $TaCl_4$, determinîndu-se aceleaşi caracteristici pentru reacţiile de disproporţionare şi conproporţionare.

T. M. Moroşkina: **Studiul influenţei Ti, Th şi Zr asupra preciziei determinării spectrale a cantităţilor mici de uraniu.** *Vestnik LGU, seria fiziki i himii, nr. 2/1962, p. 152—156.* Lucrarea este consacrată studiului influenţei Ti, Th şi Zr, care sînt însoţitori frecvenţi ai uraniului în materialele naturale, asupra preciziei determinării spectrale a cantităţilor mici de uraniu.

S-a stabilit că Ti, Th şi Zr micşorează intensitatea relativă a cuplului de linii spectrale ale U şi Mo, şi anume, cu atît mai mult, cu cît concentraţia elementelor însoţitoare este mai ridicată.



materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru cauciuc şi
materiale plastice

VN3 - DUROSIL - CALSIL - AS7 - TEG - AKTIVATOR R

Füllstoff Gesellschaft

WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

ABONAȚI-VĂ PENTRU ANUL 1963 LA REVISTELE TEHNICE ALE INDUSTRIEI PETROLULUI SI CHIMIEI

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE

editate de **MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI** — Centrul de Documentare al Industriei Petrolului şi Chimiei în colaborare cu **CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.**

Abonamentele se primesc pe adresa: **Centrul de Documentare al Industriei Petrolului şi Chimiei, Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, telefon 13.52.23.** Contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie B. R. P. R.

Costul unui abonament anual pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri este de **lei 30.**

Costul unui abonament anual pentru instituții este:

Petrol şi Gaze	**lei 100**
Revista de Chimie	**lei 160**
Celuloză şi Hîrtie	**lei 100**

I.I.S. REACTIVUL

produce:

- SUBSTANȚE CHIMICE PENTRU ANALIZE DE LABORATOR
- REACTIVI ANALITICI SPECIALI
- SOLUȚII VOLUMETRICE
- REACTIVI PENTRU ANALIZE CLINICE
- SUBSTANȚE CHIMICE DE CALITATE PENTRU SECTORUL:
  - AGRICOL
  - ALIMENTAR
  - FARMACEUTIC
  - CHIMIC

PENTRU INFORMAȚII ȘI SUGESTII SCRIEȚI PE ADRESA:

I.I.S. „REACTIVUL"
STR. PUCHENI Nr. 42 RAIONUL LENIN - BUCUREȘTI

Din sortimentul de produse farmaceutice al uzinei VEB Berlin-Chemie:

ALLUVAL
Sedativ

DEPOCID-TABLETE
Sulfonamidă-depot (cu acţiune prelungită)

JUVOCIRRHOL-FLACOANE
Extract de ficat

PREPARATE OESTRASID
Hormoni sintetici de foliculină

La cerere vă punem la dispoziţie literatură de specialitate

VEB BERLIN-CHEMIE • BERLIN-ADLERSHOF
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

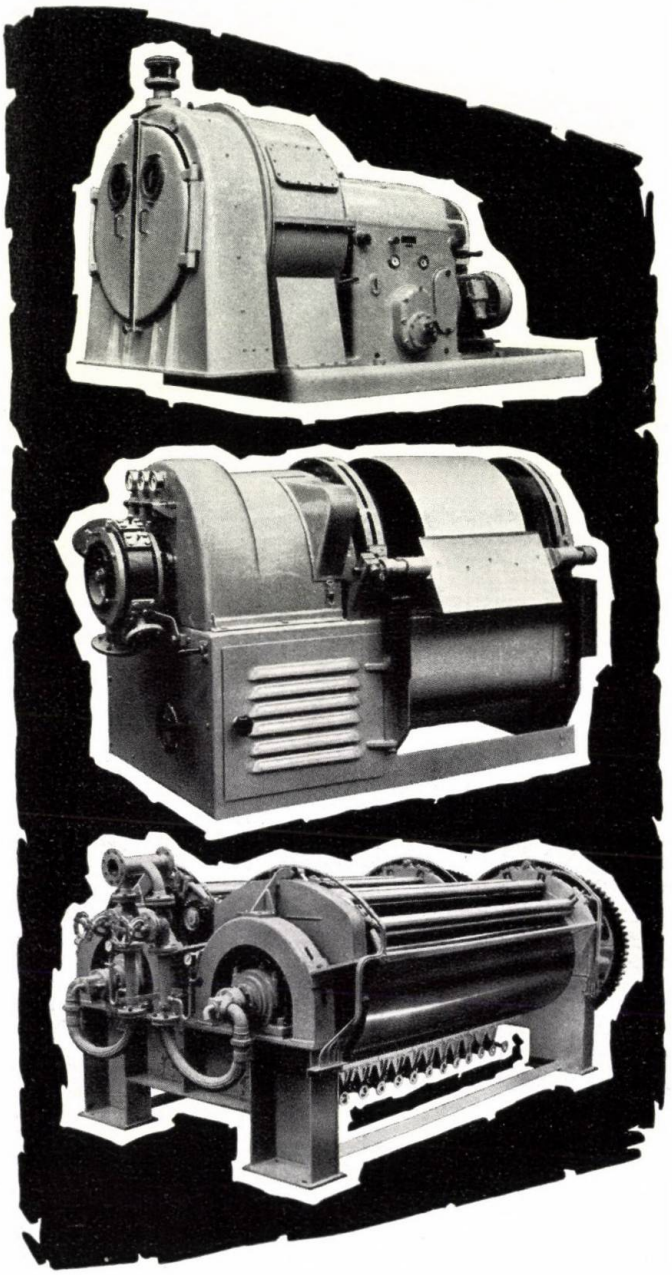
Pielea de box de calitate superioară este

suplă
elastică și
compactă

Puteți realiza aceste caracteristici calitative cu ajutorul emolienților produși de

VEB FETTCHEMIE

KARL MARX-STADT
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



FILTRE
CENTRIFUGE
USCĂTOARE

Îndeplinesc un program variat asigurînd desecarea mecanică și uscarea termică.
Mașina separată sau complexul de agregate aplică toate trei metodele de separare asigurînd astfel informarea obiectivă și rezolvarea optimă a operației care vă interesează.
Agregatele noastre de separare sînt folosite de întreprinderi renumite din întreaga lume.

KRAUSS-MAFFEI-IMPE
München R. F. Germană

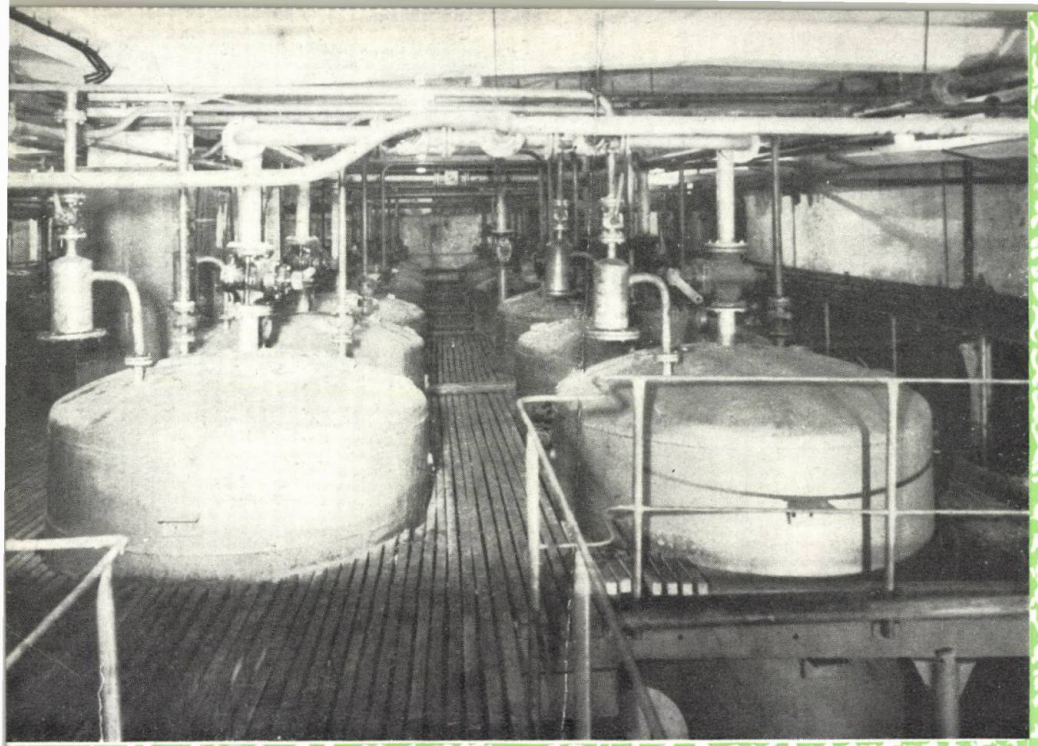
Produse chimice

Acid sulfuric (contact și cameră)
Acid clorsulfonic
Oleum 20%
Acid clorhidric
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Sulfat de sodiu (cristalizat și anhidru)
Sulfat feros
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pămînturi decolorante

Produse metalurgice

Plumb tehnic
Plumb pentru acumulator
Țevi de plumb
Table de plumb
Cupru electrolitic
Seleniu pentru redresor
Bismut metalic

COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC BAIA-MARE



I.I.S. VISCOFIL

POPEȘTI-LEORDENI
ȘOS. OLTENIȚEI 202

produce:

pentru țesătorii:

fire de mătase viscoză mată și lucioasă
între 65 și 300 den
păr artificial

pentru filaturi de lină:

vată din viscoză

pentru anvelope de cauciuc:

rețea cord din viscoză

pentru industria chimică și agricultură:

sulfură de carbon

pentru industria pielăriei;

soluție de sulfhidrat de sodiu tehnic

pentru industria celulozei și industria pielăriei:

sulfat de sodiu cristalizat

pentru ambalaje:

celofan din viscoză

viscofil

Tananți sintetici

Acizi grași sintetici

auxiliari pentru
ndustria textilă
și pielărie

SIN

UZINELE CHIMICE TURDA

Produse anorganice

Sodă caustică — leşie şi solidă
Acid clorhidric tehnic
Acid clorhidric p.a.
Hipoclorit de sodiu

Produse organice

Insecticide (detoxan, hexacloran)
Cloroform tehnic
Toluen clorurat

Materiale plastice

Policlorură de vinil — suspensie, emulsie şi pastă

Coloroom
CODLEA

COLORANTI PENTRU INDUSTRIA TEXTILA SI DE PIELARIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICA, PRODUSE AJUTATOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

COLOROM

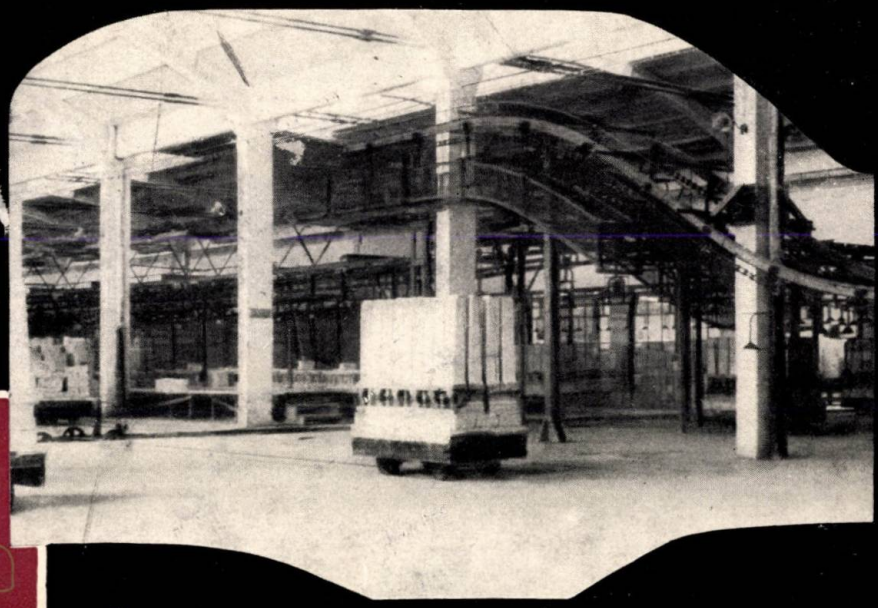
CODLEA

COMBINATUL CHIMIC „KARL MARX" TÎRNĂVENI

REGIUNEA MUREȘ—AUTONOMĂ MAGHIARĂ

Telefon 20

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI



oferă :

Articole din gresie antiacidă — plăci pentru pardoseală, cărămizi antiacide, inele Raschig, tuburi de canalizare antiacide și alte articole speciale.

Plăci de faianță, dimensiunea 150 × 150.

Plăci de fațadă din faianță, dimensiunea 150 × 75, cu muchii drepte sau teșite.

Hîrtie fotografică «Arfo», pe bază de bromură de argint.

Produse clorosodice: clorură de calciu calcinată și hidratată, hipoclorit de sodiu, hidrogen etc.

E 1446

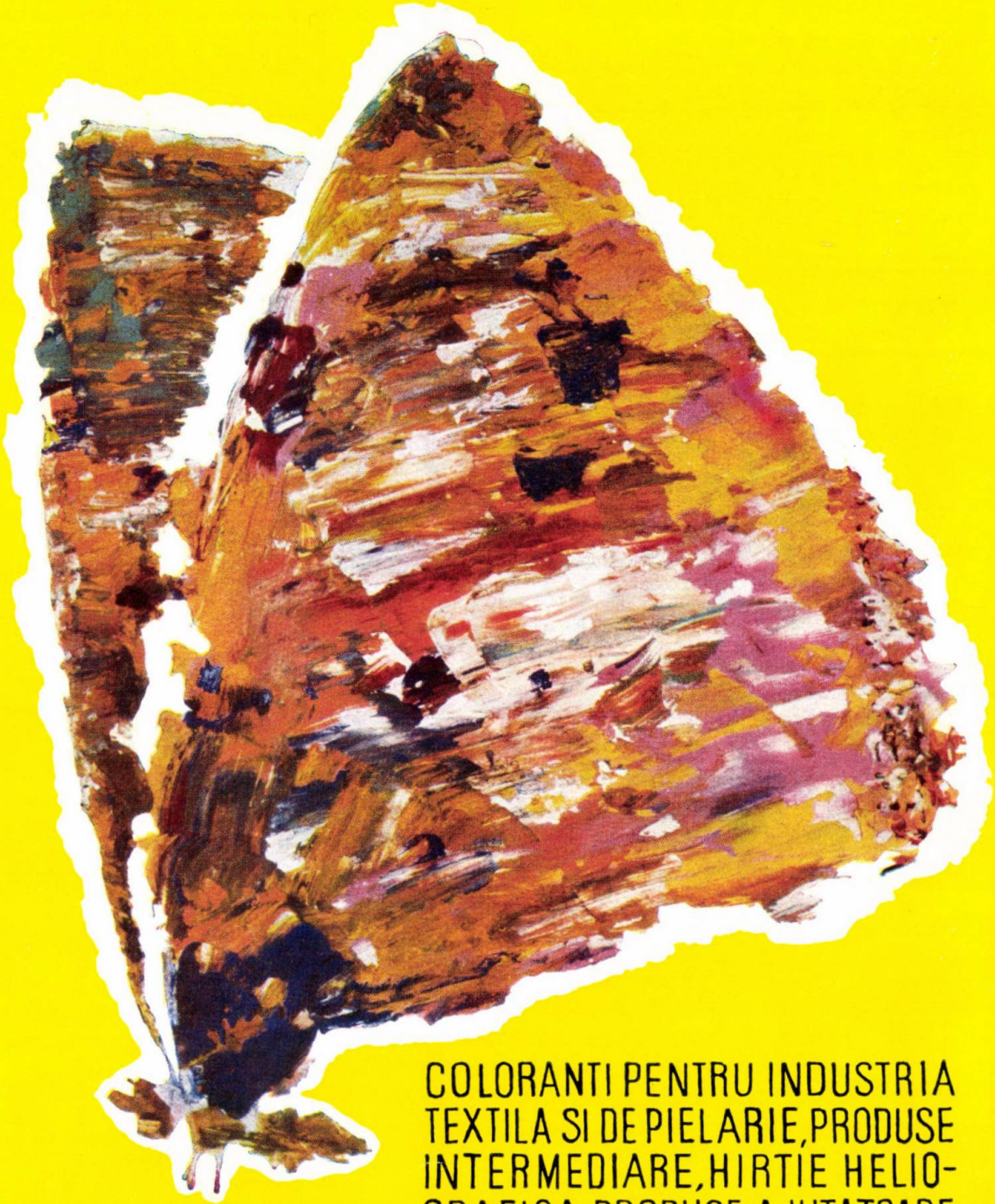
11 R

REFERATIVĂ

REVISTA DE CHIMIE

București, noiembrie 1962, vol. 13, p. 641—700

Coloroom
CODLEA



COLORANTI PENTRU INDUSTRIA TEXTILA SI DE PIELARIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICA, PRODUSE AJUTATOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

COLOROM

CODLEA

E 1446

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

L. ESAYAN 641–647 Cîteva posibilităţi de aplicare a fluidizării în R.P.R.

I. NIEDERKORN, V. CRAIU şi I. NICU 648–652 Purificarea avansată a SiJ_4

P. ROMAN şi FL. NICOLAU 653–660 Obţinerea siliciului de mare puritate sub formă de bare prin reducerea triclorsilanului cu hidrogen

I. VIŞA şi AL. ISOPESCU 661–667 Tehnica aglomerării sub presiune şi influenţa tehnico-economică asupra tehnologiei de obţinere a zincului şi plumbului

H. SANIELEVICI, F. BRODMAN, L. TEODORESCU, V. PAUL, R. PASCALIDE, B. IACOB şi C. STULEANU 668–674 Pigmenţi organici pentru materiale plastice. Nota 2. Pigmenţi azoici

L. ALEXANDRU şi S. PETROIANU 675–678 Studiul unor aspecte ale uscării granulelor de polietilentereftalat

A. T. BALABAN 679–681 Descifrarea codului genetic care dirijează sinteza proteinelor

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

E. GROU şi G. BALIF 682–685 Determinarea reziduurilor de HCH şi DDT prin microdozarea clorului

* * * 685–688 Procedee moderne de oxidare în industria petrochimică

CRONICĂ

688–689

INFORMAŢII ECONOMICE

689–690

LABORATOR

C. CĂLIN şi V. SĂNDULESCU 690–692 Determinarea concentraţiei coloranţilor de sulf prin bisulfitare

M. FILIPESCU şi I. VINCENŢIU 693–696 O nouă metodă de extragere a argonului din roci şi microdeterminarea lui prin cromatografia de gaze, în vederea determinării vîrstei absolute a rocilor

DOCUMENTARE

696–698

RECENZII

698–700

COMITETUL DE REDACŢIE

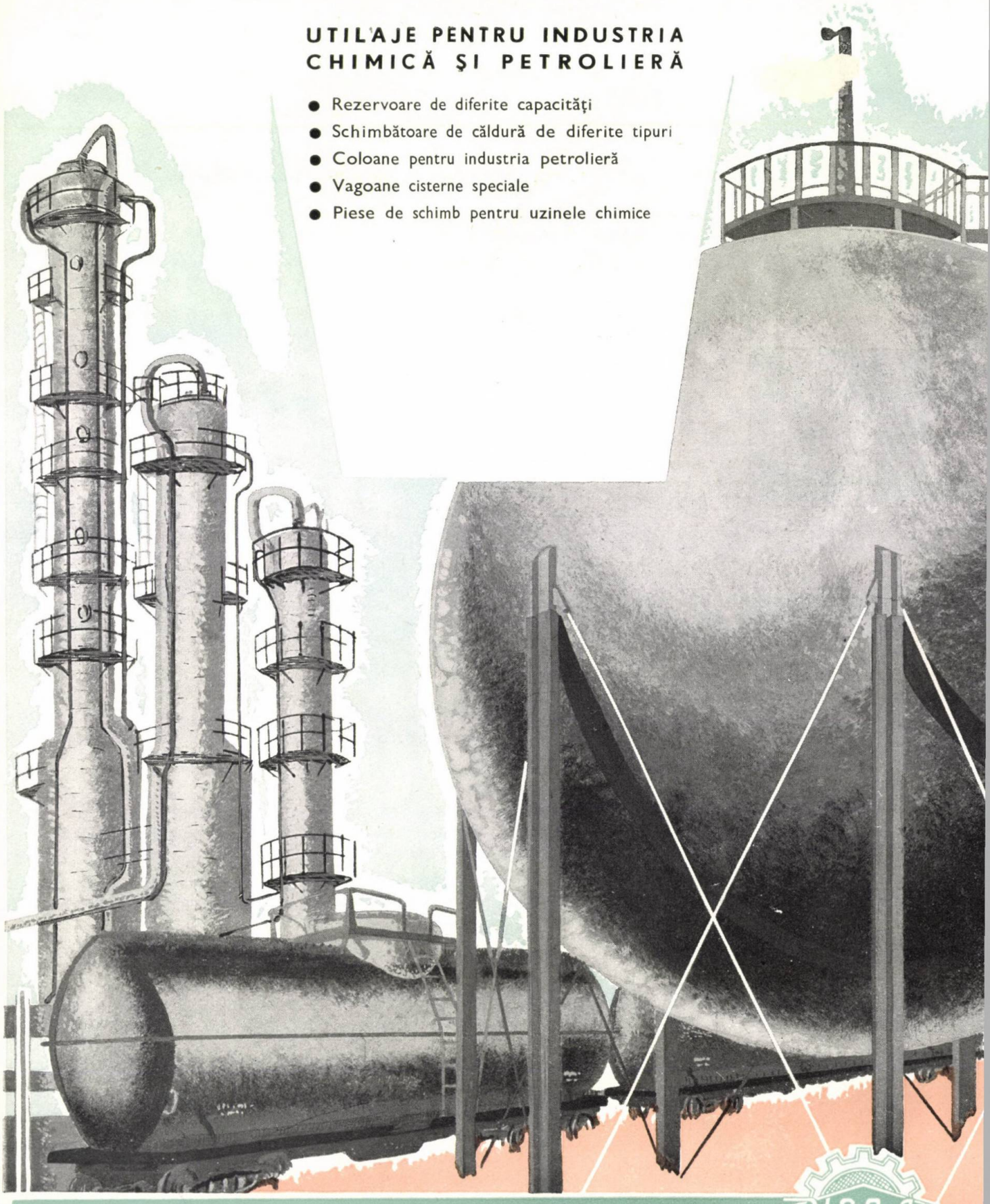
Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuş,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C.D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I.V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă instalaţia de metil-etil-acetonă de la Brazi.

uzinele 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 • BUCUREŞTI • TEL. 21.60.30

123A

СОДЕРЖАНИЕ

Л. Есаян, Некоторые возможности применения флюидизации в РНР 641

И. Нидеркорн, В. Краю и И. Нику, Глубокая очистка тетраиодида кремния 648

П. Роман и Ф. Николау, Получение кремнезема высокой чистоты в виде брусков восстановлением трихлорсилана водородом 653

И. Виша и А. Исопеску, Техника агломерирования под давлением и технико-экономический эффект на технологию рекуперирования цинка и свинца 661

Х. Саниелевич, Ф. Бродман, Л. Теодореску, В. Паул, Р. Паскалиде, Б. Якоб и К. Стуляну, Органические пигменты для пластмасс. Азопигменты. Сообщение II 668

Л. Александру и С. Петрояну, Изучение ряда аспектов сушки гранул полиэтилентерефталата 675

А. Т. Балабан, О генетическом коде управляющем синтезом протеинов 679

РАЗДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Е. Гроу и Г. Балиф, Определение остатков ГХЦГ и ДДТ микродозированием хлора 682

ХРОНИКА 688

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 689

ЛАБОРАТОРИЯ

К. Кэлин и В. Сэндулеску, Определение концентрации серных красителей бисульфитированием 690

М. Филипеску и И. Винченциу, Новый метод извлечения аргона из горных пород и его микроопределение газовой хроматографией с целью определения абсолютного возраста горных пород 693

ДОКУМЕНТАЦИЯ 696

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 698

П. Роман и Ф. Николау: **Получение кремнезема высокой чистоты в виде брусков восстановлением трихлосилана водородом.**

В результате проведенных исследований был разработан метод получения брусков кремнезема диаметром 8—15 мм и длиной 20—40 мм, с удельными сопротивлениями 320—350 ом/см. Этот способ дает возможность получить гранули кремнезема в случае применения в качестве носителя кварцевых труб.

Качество полученных монокристаллов кремнезема соответствует условиям производства диод, транзисторов и маломощных выпрямителей.

Rev. Chim. **13**, 11, p. 653
Д.К. 546.28 : 669.782

К. Кэлин и В. Сэндулеску: **Определение концентрации серных красителей бисульфитированием.**

Дается обзор методов определения серных красителей, причем особое внимание уделяется колориметрическим определениям с помощью растворения в соответствующих растворителях.

Описывается аналитический колориметрический метод посредством бисульфитирования лейкопроизводных. Рассматриваются попытки определения красителей во время хранения и крашения.

Rev. Chim. **13**, 11, p. 690
Д.К. 668.815 : 545.81

Х. Саниелевич, Ф. Бродман, Л. Теодореску, В. Паул, Р. Паскалиде, Б. Якоб и К. Стуляну: **Органические пигменты для пластмасс. Азопигменты. Сообщение II.**

Приводятся результаты лабораторных испытаний в связи с получением ряда азопигментов, производных бета-оксинафтойной кислоты и ее эфиров, бета-окси-нафтарилидов и нафтол-сульфоновых кислот. Характеристики пигментов на полихлорвиниле указаны в таблицах.

Rev. Chim. **13**, 11, p. 668
Д.К. 667.622.32 : 668.811 : 678.743

М. Филипеску и И. Винченциу: **Новый метод извлечения аргона из горных пород и его микроотделение газовой хроматографией с целью определения абсолютного возраста горных пород.**

Дается описание прибора для извлечения аргона из горных пород, используемого при нормальной температуре и давлении.

С помощью созданной аппаратуры, авторы устанавливают условия отделения аргона от других газов, а также способ его идентификации и измерения. Им удалось идентифицировать и измерить до 10^{-4} см^3 аргона в 0,5—5 мл газа. Описанная аппаратура применяется для определения абсолютного возраста ряда румынских гнейссов и глауконитов.

Rev. Chim. **13**, 11, p. 693
Д.К. 546.293 : 545.844

INHALTSVERZEICHNIS

L. Esayan, Einige Anwendungsmöglichkeiten des Wirbelbettverfahrens in der R.V.R. 641

I. Niederkorn, V. Craiu und I. Nicu, Die fortgeschrittene Reinigung des Siliziumtetraiodids.... 648

P. Roman und Fl. Nicolau, Die Herstellung von hochreinem Silizium in Barren durch Reduktion von Trichlorsilan mit Wasserstoff 653

I. Vişa und Al. Isopescu, Die Agglomerierungstechnik unter Druck und dessen technisch-wirtschaftlicher Einfluss auf die Technologie der Rückgewinnung von Zink und Blei 661

H. Sanielevici, F. Brodman, L. Teodorescu, V. Paul, R. Pascalide, B. Iacob und C. Stuleanu, Organische Pigmente für plastische Massen. Azopigmente. 2 te Notiz..... 668

L. Alexandru und S. Petroianu, Die Untersuchung einiger Aspekte der Trocknung von Polyäthylenterephtalat-Körnern 675

A. T. Balaban, Über das genetische Gesetz der Proteinsynthese 679

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGINGENIEUREN

E. Grou und G. Balif, Die Bestimmung der HCH und DDT – Rückstände durch Mikrodosierung des Chlors 682

CHRONIK 688

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 689

LABORATORIUM

C. Călin und V. Săndulescu, Die Bestimmung der Konzentration der Schwefelfarbstoffe durch Bisulphitierung 690

M. Filipescu und I. Vincenţiu, Eine neue Extraktionsmethode für Argon aus Gesteinen und dessen Mikrobestimmung durch Gaschromatographie zwecks Feststellung des absoluten Alters der Gesteine 693

DOKUMENTIERUNG 696

BUCHBESPRECHUNGEN 698

P. Roman und Fl. Nicolau: **Die Herstellung von hochreinem Silizium im Barren durch Reduktion von Trichlorsilan mit Wasserstoff.**

Es wurde ein Herstellungsmethode für Siliziumbarren mit einem Durchmesse von 8–15 mm, einer Länge von 200–400 mm und einem spezifischen Widerstand von 320–350 Ohm. cm ausgearbeitet. Das Verfahren ermöglicht auch die Erzeugung von Siliziumkörnern wenn als Träger, Quarzrohre verwendet werden.

Die Qualität der erzeugten Siliziummonokristalle entspricht den Forderungen der Herstellung von Dioden, Transistoren und Gleichrichtern geringer Leistung.

Rev. Chim. **13**, 11, p 653
D.K. 546.28 : 669.782

C. Călin und V. Săndulescu: **Die Bestimmung der Konzentration der Schwefelfarbstoffe durch Bisulphitierung.**

Es wird eine Übersicht der Bestimmungsmethoden für Schwefelfarbstoffe mit besonderem Hinweis auf die kolorimetrischen Verfahren durch Auflösung in entsprechenden Lösungsmitteln, gegeben.

Es wird eine kolorimetrische Bestimmungsmethode durch Bisulphitierung der Leukoderivate beschrieben. Die Verfasser weisen auf die Bestimmungsversuche der Farbstoffe während deren Aufbewahrung und des Färbens hin.

Rev. Chim. **13**, 11, p. 690
D.K. 668.815 : 545.81

H. Sanielevici, L. Teodorescu, F. Brodman, V. Paul, R. Pascalide, B. Iacob und C. Stuleanu: **Organische Pigmente für plastische Massen. Azopigmente. 2-te Notiz.**

Es werden die Ergebnisse der Laborversuche für einige Azopigmente – Derivate der β-Oxynaphtosäure und dessen Ester, der β-Oxynapht rylide und der Naphtolsulfonsäuren dargelegt.

In den Tabellen sind die Charakteristiken der Pigmente für Polyvinylchlorid aufgenommen.

Rev. Chim. **13**, 11, p. 668
D.K. 667.622.32 : 668.811 : 678.743

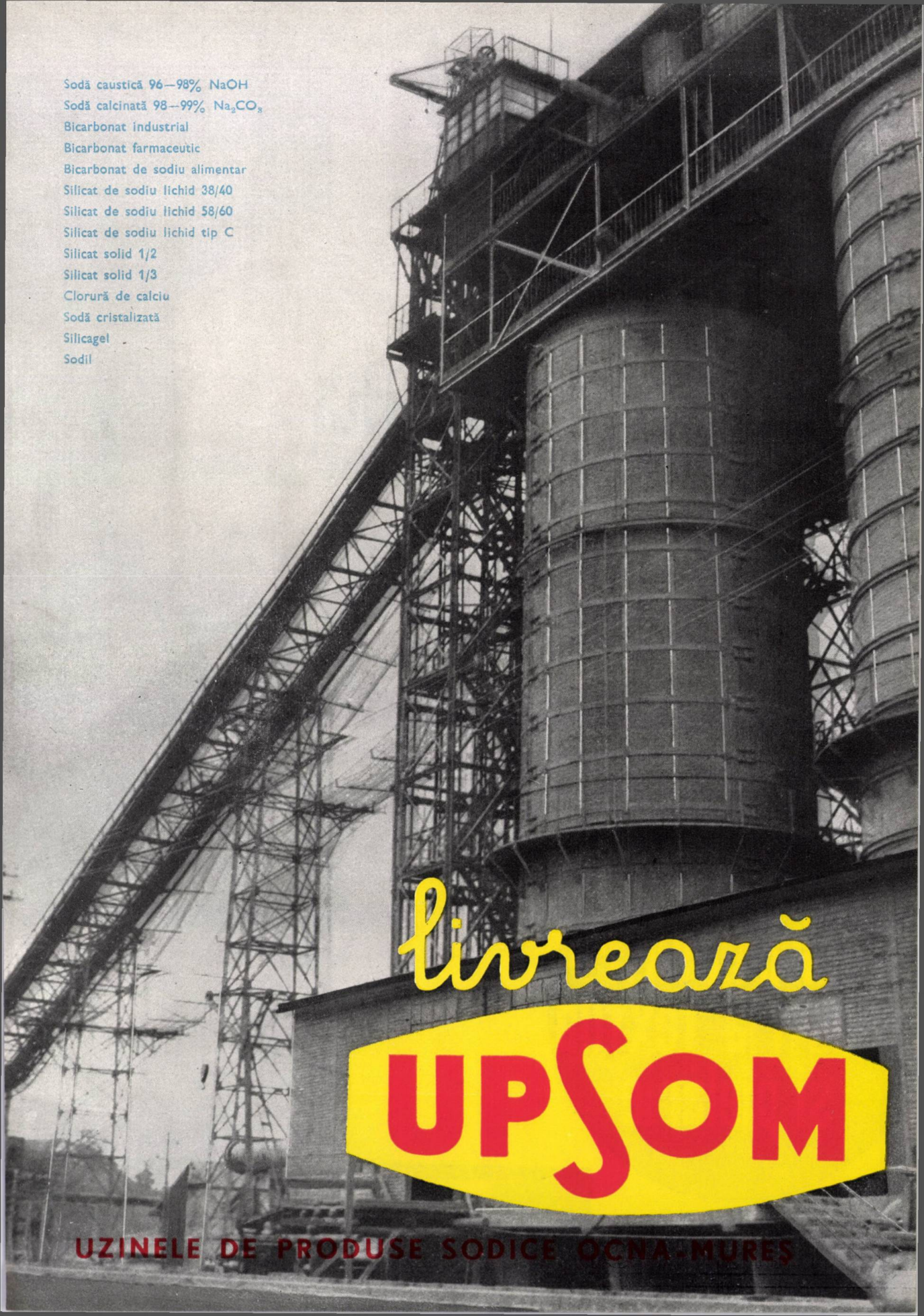
M. Filipescu und I. Vincenţiu: **Eine neue Extraktionsmethode für Argon aus Gesteinen und dessen Mikrobestimmung durch Gaschromatographie zwecks Feststellung des absoluten Alters der Gesteine.**

Es wird ein Apparat zur Extraktion des Argons aus Gesteinen, beschrieben, der unter normaler Temperatur und Druck arbeitet.

Mit Hilfe dieses Apparates haben die Verfasser die Trennungsbedingungen des Argons von anderen Gasen, sowie das Nachweis- und Messverfahren festgestellt. Die Empfindlichkeit der Bestimmung liegt bei 10^{-4} cm^3 Argon in 0,5–5 ml Gas.

Die beschriebene Apparatur wird zur Bestimmung des absoluten Alters einiger inländischer Gneisse und Glaukonite verwendet.

Rev. Chim. **13**, 11, p. 693
D.K. 546.293 : 545.844


Sodă caustică 96—98% NaOH
Sodă calcinată 98—99% Na_2CO_3
Bicarbonat industrial
Bicarbonat farmaceutic
Bicarbonat de sodiu alimentar
Silicat de sodiu lichid 38/40
Silicat de sodiu lichid 58/60
Silicat de sodiu lichid tip C
Silicat solid 1/2
Silicat solid 1/3
Clorură de calciu
Sodă cristalizată
Silicagel
Sodil
livrează
UPSOM
UZINELE DE PRODUSE SODICE OCNA-MUREȘ

Tananți sintetici

Acizi grași sintetici

auxiliari pentru
industria textilă
și pielărie

SIN

Cîteva posibilităţi de aplicare a fluidizării în R.P.R.

L. Esayan

Tendinţa actuală a industriei chimice din ţările puternic dezvoltate se caracterizează printr-un efort deosebit pentru obţinerea de produse noi, care să răspundă cît mai bine cerinţelor foarte variate şi din ce în ce mai exigente ale consumatorilor. Acest scop nu poate fi atins în mod economic decît perfecţionînd tehnologiile de fabricaţie sau prelucrare prin adaptarea procedeelor moderne, adică « produse noi prin procedee noi ».

Unul dintre procedeele cele mai moderne este, fără îndoială, fluidizarea, care constituie, după păreri autorizate, progresul cel mai însemnat făcut în tehnica modernă în ultimii 20 de ani.

În articolul de faţă se expun cîteva posibilităţi de aplicare a acestei tehnici în R.P.R., nemenţionate în literatura străină.

1. USCAREA CONTINUĂ A POLICLORURII DE VINIL (PCV) SAU A ALTOR MASE TERMOLABILE (POLIETILENĂ, POLIPROPILENĂ ETC.)

Problema uscării discontinue prin fluidizare a PCV (emulsie şi suspensie) şi a polietilenei a fost rezolvată la Uzinele ICECHIM în instalaţia reprezentată în figura 1.

Uscarea continuă prin fluidizare a substanţelor sensibile la temperatură trebuie considerată prin prisma amestecării totale a solidului, care are loc într-un strat bine fluidizat, cu cele două corolare ale sale:

1. Timpul de staţionare a unei particule solide în stratul fluidizat.

2. Identitatea compoziţiei materialului evacuat cu cea a stratului.

Timpul de staţionare real a unei particule solide este diferit de timpul de staţionare mediu şi formează un spectru foarte larg. Unele particule ies din strat aproape imediat după ce au fost introduse, iar altele pot rămîne un timp foarte îndelungat. Devierea de la timpul mediu este funcţie crescătoare de volumul

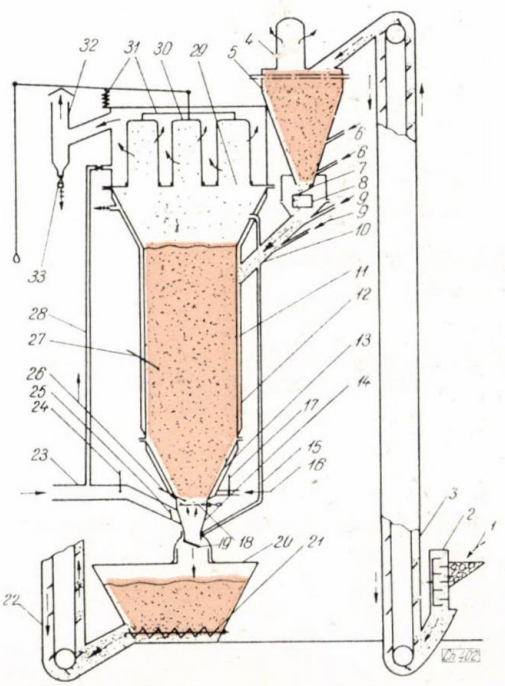


Fig. 1. Uscător de PCV în strat fluidizat:

2 — dezintegrator; *3* — elevator de material umed; *5* — buncăr de material umed dezintegrat; *11* — uscător; *12* — manta de încălzire; *13* — sită mobilă (şibăr); *19* — clapetă pentru descărcarea materialului uscat; *20* — buncăr de material uscat; *22* — elevator de material uscat spre sita de cernere; *23* — conductă pentru introducerea aerului pentru uscare; *30* — filtre-saci; *32* — evacuarea aerului umed la coş.

stratului, la un debit de alimentare dat. Cu alte cuvinte, dacă se divizează stratul într-o sumă de alte straturi mai mici (fluidizator etajat) timpul de staționare real se apropie de cel mediu [1].

Al doilea corolar duce la concluzia că un aparat de fluidizare turbulentă cu un singur strat, funcționînd în regim continuu, trebuie să fie calculat la o amestecare totală, fără să se conteze pe un contracurent între fluid și solid (excepția de la această regulă o constituie situația în care are loc o schimbare importantă în caracteristicile pe care le are la fluidizare particula solidă reacționată).

Din cauzele arătate, la uscarea continuă a PCV temperatura stratului nu mai este de 40°C ca în cazul uscării discontinue (la o temperatură inițială de 100°C a aerului de uscare), ci, probabil, 80–85°C. Staționarea inegală și deci îndelungată a unor particule, așa cum s-a menționat, ar putea provoca în aceste condiții o degradare a materialului.

Deoarece PCV este sensibilă la temperatură și deoarece la o fabricație de PCV discontinuă șarjele au caracteristici deosebite, s-a adoptat la Uzinele ICECHIM uscarea discontinuă, după schema din figura 1. Pentru rezolvarea uscării unei producții de zeci de mii de tone de PCV/an, este necesar a se trece la uscarea în regim continuu, deoarece un uscător discontinuu prea mare ar pune probleme dificile, iar multiplicarea unui uscător mic nu este rațională. Soluția cea mai indicată este folosirea unui uscător etajat, asemănător cu cuptoarele de ardere a varului în strat fluidizat [2].

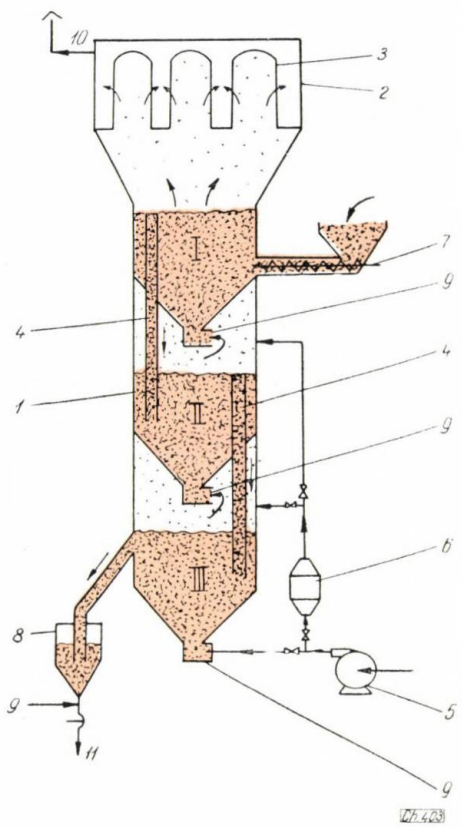


Fig. 2. Uscător etajat de PCV în strat fluidizat:
1 – corpul uscătorului; *2* – camera filtrelor-saci; *3* – filtre-saci; *4* – deversoare; *5* – ventilator pentru aerul de uscare; *6* – baterie pentru încălzirea aerului de uscare cu abur; *7* – încărcarea PCV umede; *8* și *11* – descărcarea PCV uscată rece; *9* – intrările de aer; *10* – ieșirea aerului umed.

Pentru realizarea acestei soluții, autorul a efectuat o serie de experiențe la Uzinele ICECHIM încă din anul 1957, cu PCV suspensie, într-un fluidizator de sticlă cu diametrul de 100 mm, cu placă perforată, în care s-a cercetat care este umiditatea maximă la care PCV suspensie deversează încă bine (pentru realizarea etajelor). S-a găsit o umiditate de 20%, care va fi deci și umiditatea din primul etaj de sus. De asemenea, pentru eliminarea plăcilor perforate și obținerea totuși a unei fluidizări omogene, aerul pentru fluidizare a fost introdus printr-o intrare tangențială la baza stratului, care avea o formă cilindro-conică. S-a obținut o fluidizare excelentă cu pulbere PCV suspensie cu umiditate de circa 25%. În etapa următoare a fost construit și încercat un aparat etajat (2 etaje) cu diametrul de 30 mm, fără plăci perforate și cu intrările de aer tangențiale. S-a obținut la rece o funcționare continuă fără nici o perturbare. În consecință, îmbinînd rezultatele acestor experiențe cu practica obținută la uscarea discontinuă a PCV, problema uscării la scară mare a PCV în regim continuu poate fi considerată ca rezolvată, și propunerea concretă a unui uscător pentru PCV suspensie este redată în figura 2. Praful de PCV umed, rezultat de la o centrifugă cu raclare (nu este deci nevoie de dezintegrator), alimentează uscătorul la primul etaj, unde umiditatea scade la jumătate. Pulberea deversează în stratul II, unde se usucă la 0,5% umiditate. De aici, materialul cade în stratul III, unde este răcit de o parte din aer, care se preîncălzește tot în strat fluid, și apoi deversează în buncărul *8*, de unde este încărcat în saci. *Acest uscător ar avea o înălțime de* 6 m *și diametrul de* 5 m *și ar produce circa* 9 000 t/an PCV *emulsie uscată sau* 25 000 t/an PCV *suspensie uscată.* Dacă se dorește obținerea mai multor granulații, întreaga instalație de cernere necesară poate fi înlocuită de etajul III, care s-ar construi în formă de con alungit. În acest etaj, fluidizarea ar fi astfel condusă, încît stratul să aibă rolul unui clasificator prin fluidizare, granulațiile dorite fiind culese prin stuțuri plasate la nivele corespunzătoare.

Aducînd completări mici uscătorului din figura 1 (șnec sau treflă pentru încărcare și deversor pentru descărcare) s-ar putea obține un aparat care să funcționeze discontinuu sau continuu, după dorință, însă avînd un diametru de cel mult 2 m.

În ceea ce privește economicitatea uscării PCV în strat fluidizat, comparativ cu atomizorul, situația este următoarea:

– prețul de cost la uscarea PCV emulsie prin fluidizare	1
– prețul de cost la uscarea PCV emulsie prin atomizare	1,35
– prețul de cost la uscarea FCV suspensie prin fluidizare	0,7

Ceea ce apropie prețul de cost al uscării prin atomizare a PCV emulsie de cel prin fluidizare este numai lipsa operațiilor legate de precipitarea emulsiei. Operația aceasta lipsește la PCV suspensie, la care economicitatea uscării prin fluidizare este

și mai evidentă. În ceea ce privește proprietățile legate de obținerea plastisolilor din PCV emulsie uscată prin atomizare, s-au obținut prin cercetări (neterminate) paste bune și din PCV emulsie uscată prin fluidizare, care are și marele avantaj al lipsei electroliților. Caracteristicile particulelor obținute prin atomizare pot fi comunicate și particulelor obținute prin fluidizare dacă se usucă cu aer mai cald sau se mențin un timp ceva mai îndelungat în perioada finală de uscare.

II. CHIMIZAREA GAZULUI METAN PRIN FLUIDIZARE. STADIUL ACTUAL AL CHIMIZĂRII METANULUI

Caracteristica principală a procedeelor actuale de chimizare a metanului constă în faptul că unul dintre elementele constitutive ale acestuia se pierde sub forma unui produs nevaloros (bioxid de carbon, cărbune sau apă). De exemplu, negrul de fum se obține prin disocierea termică a gazului metan, care este utilizat în acest caz în mare parte numai pentru puterea sa calorifică. Randamentele sînt foarte scăzute, de ordinul a 14—90 kg negru de fum la 1 000 m³ metan, față de randamentele teoretice de 533,6 kg.

La obținerea acetilenei prin procedeul cu arc electric, la procentul uzual de 12% acetilenă corespunde o conversie de 33%. Restul de metan (67% din metanul inițial, din care o parte se disociază în elemente), precum și hidrogenul format sînt pierdute sau trebuie separate prin metode neeconomice și greoaie.

Principiul schemei propuse și avantaje

Ideea de bază a schemei propuse constă în utilizarea procedeului aplicat în prezent la cracarea catalitică a produselor petroliere în strat fluidizat, întrebuințînd însă ca solid fluidizat un material inert sau chiar particule de cărbune (ca la fluid-coking). Utilizarea celor două reactoare de fluidizare ar permite separarea metanului în elementele sale și posibilitatea realizării a două reacții deosebite în cele două reactoare.

În primul reactor *1*, figura 3, legenda *A*, are loc disocierea metanului cu formarea cărbunelui, care este transportat, în modul cunoscut de la cracarea catalitică în strat fluidizat, în al doilea reactor *1'*, în care poate fi pus să reacționeze cu diverși agenți chimici sau să servească prin arderea unei părți din el la ridicarea temperaturii solidului, furnizînd căldură în primul reactor. Hidrogenul pur, format în primul reactor, poate fi pus să reacționeze cu un agent chimic sau să fie utilizat ca atare.

Obținerea unui bilanț favorabil de căldură se poate realiza cel mai bine prin cuplarea unei reacții exoterme, într-unul dintre reactoare, cu o reacție endotermă, în celălalt reactor, astfel încît să fie necesară eliminarea unui excedent mic de căldură. O condiție necesară este ca reacția exotermă să aibă loc la o temperatură mai mare decît cea endotermă. În felul acesta, căldura este dată din interior, și

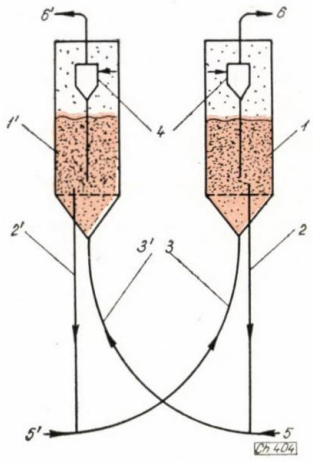


Fig. 3. Schema instalației de fluidizare cu circulație, cu reactoare simple:

Legenda *A*: *1*, *1'* — reactoare; *2*, *2'* — conducte de coborîre; *3*, *3'* — conducte de urcare; *4* — cicloane; *5*, *5'* — intrarea reactanților; *6*, *6'* — ieșirea gazelor de reacție.
Legenda *B*: *1* — reactor pentru sinteza HCl gazos; *1'* — reactor pentru sinteza CS_2; *5*, *3'* — intrarea vaporilor de sulf; *5'*, *3* — intrarea amestecului $CH_4 + Cl_2$; *2* — ieșirea inertului + cărbune; *2'* — ieșirea inertului; *6* — ieșirea HCl gazos; *6'* — ieșirea vaporilor de CS_2.
Legenda *C*: *1* — reactor pentru cracarea CH_4; *1'* — reactor pentru arderea cărbunelui; *2* — ieșirea inertului + cărbune; *2'* — ieșirea inertului; *5'*, *3* — intrarea CH_4; *5*, *3'* — intrarea aerului; *6* — ieșirea H_2; *6'* — ieșirea $CO_2 + N_2$.

deci reactorul poate fi căptușit cu materiale rezistente la acțiunea coroziunii și temperaturii. Preluarea excesului de căldură și controlul temperaturii se vor face prin aceleași mijloace ca și la instalația de cracare catalitică în strat fluidizat. Cu alte cuvinte, se scufundă în strat răcitoare tubulare demontabile, în care se produce abur. În anumite cazuri, aceste răcitoare vor fi din materiale speciale, rezistente la coroziune și temperatură. Ambele reacții pot fi și exoterme, cazul în care ambele reacții sînt endoterme fiind cel mai dificil.

Asigurarea neamestecării atmosferei celor două reactoare, și deci puritatea produșilor, este posibilă, prin aceeași tehnică ca aceea aplicată la cracarea catalitică a petrolului în strat fluidizat. În ceea ce privește limitările de ordin chimic la reacțiile cu cărbune, ele cer utilizarea unui agent chimic gazos sau lichid vaporizat, pentru a se combina cu cărbunele, iar în reactorul de disociere a metanului, întrebuințarea unui agent care să se combine fie numai cu hidrogenul, fie, eventual, și cu cărbunele, însă cu acesta numai în proporții mici și să dea naștere unui compus care să se separe ușor de produsul principal (cu hidrogenul) al reacției; aceste limitări pot fi însă evitate dacă se întrebuințează schema indicată în figura 4.

Aplicații concrete posibile

1. Obținerea sulfurii de carbon, a acidului clorhidric gazos și a hidrogenului cu un înalt grad de puritate

Sulfura de carbon se obține în țara noastră în strat fix prin reacția vaporilor de sulf cu cărbune. Reacția are loc în sobe în care se încarcă cărbune

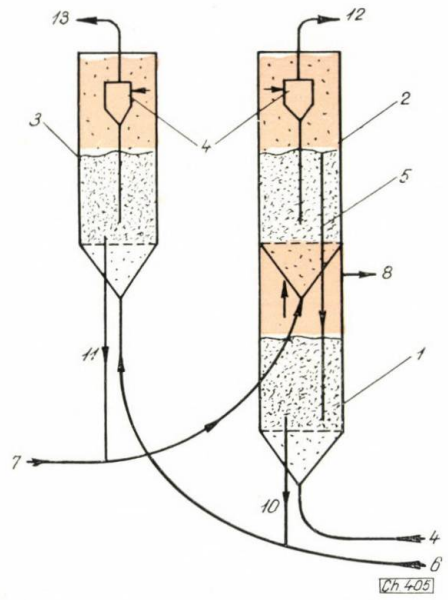


Fig. 4. Schema instalației de fluidizare cu circulație, cu reactor etajat:

1 — etaj pentru cracarea CH_4; *2* — etaj pentru sinteza HCl; *3* — reactor pentru sinteza CS_2; *4* — intrarea CH_4; *5* — deversor; *6* — intrarea vaporilor de sulf; *7* — intrarea Cl_2; *8* — ieșirea H_2; *9* — intrarea H_2 în etajul superior; *10* — ieșirea inertului cu cărbune; *11* — ieșirea inertului; *12* — ieșirea HCl gazos; *13* — ieșirea vaporilor de CS_2.

în bulgări, iar vaporii de sulf se introduc pe la partea inferioară. Dezavantajele acestui procedeu sînt:

1. Cărbunele întrebuințat trebuie să fie de calitate superioară.

2. Procedeul este greoi și discontinuu.

3. Timpul de contact este mare, ceea ce duce la utilaje de volum mare, cu dezavantajul unei productivități scăzute, și la corodarea unor suprafețe mari.

4. Sulful reacționează cu hidrogenul, care există fie sub formă de apă, fie legat chimic în cărbune, cu formarea de hidrogen sulfurat. Pierderile de sulf pot fi reduse, dar nu înlăturate, prin preîncălzirea cărbunelui. Această operație suplimentară complică și scumpește procedeul.

5. Apar supraîncălziri mari și temperatura este neuniformă din cauza schimbului de căldură slab, ceea ce intensifică coroziunea, punînd în același timp probleme de izolare termică.

Dezavantajele menționate au dus la cercetarea și realizarea obținerii sulfurii de carbon din praf de cărbune fluidizat cu vapori de sulf. Acest procedeu, care se aplică în R. F. Germană, elimină dezavantajele de la punctele *2*, *3* și *5*.

Literatura de specialitate menționează și procedee de obținere a sulfurii de carbon din metan prin fluidizare, prin reacția directă a metanului cu vaporii de sulf. Este evident că în acest caz se formează și hidrogen sulfurat, iar separarea sulfului din acesta constituie o complicare importantă a acestor procedee, pe lîngă pierderea hidrogenului sub formă de apă.

Procedeul redat în articolul de față elimină aceste dezavantaje, prezentînd o nouă posibilitate de chimizare a gazului metan în țara noastră.

În figura 3, legenda *B*, se arată una dintre schemele posibile. Clorul se combină cu hidrogenul format prin disocierea metanului în reactorul *1* dînd acid clorhidric, reacția exotermă furnizînd din interior cantitatea de căldură necesară reacției de sinteză a sulfurii de carbon în celălalt reactor. Acidul clorhidric gazos s-ar putea întrebuința ca atare. Prin fixarea și eliminarea continuă a hidrogenului disociat, descompunerea completă a gazului metan va putea avea loc la temperaturi mai mici decît cele necesare la disocierea pur termică. Hidrogenul electrolitic ar putea fi păstrat pentru reacții la care se cere hidrogen foarte pur. Cărbunele format prin disociere trece prin *2—5—3'* în reactorul *1'*, unde se produce sulfură de carbon cu vaporii de sulf introduși prin *5*. Ca subprodus se obține negru de fum antrenat de gaze. Tetraclorura de carbon formată, eventual, în reactorul *1* se descompune la temperatura mare din reactor, la o înălțime oarecare (unde presiunea parțială a gazului metan este destul de mică, încît acesta să nu reacționeze cu clorul).

Pentru a evita orice reacție între metan și clor se va adopta schema din figura 4, în care reactorul de cracare este etajat. După această schemă, metanul este complet despărțit de clor, eliminîndu-se astfel posibilitatea vreunei reacții între aceste gaze. În etajul superior *2* are loc sinteza acidului clorhidric din clor cu hidrogenul venit din etajul inferior. Materialul inert se încălzește la temperatură ridicată și cade prin deversorul *5* în etajul inferior, unde aduce căldura necesară cracării gazului metan. Cărbunele depus pe materialul inert cade prin conducta de coborîre *10* și este transportat de vaporii de sulf în reactorul de sinteză a sulfurii de carbon. Hidrogenul disociat în primul etaj *1* din primul reactor trece în cea mai mare parte în etajul superior prin *9*, restul fiind scos din sistem prin *8*, ca hidrogen de puritate medie. Un alt avantaj al acestei scheme constă în faptul că prin variația cantității de hidrogen evacuate prin *8* se poate echilibra bilanțul termic fără să mai fie nevoie de răcitoare, prin faptul că se reglează cantitatea de acid clorhidric formată, și deci și cantitatea de căldură dezvoltată. Schema propusă a fost verificată la rece la scară de laborator (fig. 4) și instalație experimentală (fig. 3) cu pulbere de marmură, obținîndu-se o funcționare practic nelimitată.

Avantajele procedeului propus, față de procedeul obținerii sulfurii de carbon din cărbune în strat fluidizat, sînt:

1. Eliminarea transportului cărbunelui, a măcinării și sortării lui, cărbunele fiind adus sub forma cea mai economică și comodă, adică ca gaz metan.

2. Înlocuirea cărbunelui de calitate superioară, deficitar, cu gaz metan.

3. Eliminarea operației de preîncălzire a cărbunelui.

4. Eliminarea reacțiilor secundare. Obținerea de subproduse valoroase constituite din acid clorhidric gazos, hidrogen de puritate medie și negru de fum antrenat de gaze.

Este posibilă obținerea ca strat fluidizat (în locul materialului inert) chiar a unui strat de cărbune, ca la fluid-coking, ale cărui particule s-ar forma și mări prin depunere de cărbune prin disociere în reactorul *1* și s-ar micșora prin reacționare cu sulful în reactorul *1'*.

2. Obținerea hidrogenului și a negrului de fum

În primul reactor *1* (fig. 3, legenda *C*) are loc cracarea termică a metanului în cărbune și hidrogen. Cărbunele format este transportat de aer ca atare sau depus pe materialul inert prin *2* și *3* în al doilea reactor *1'*, unde o parte din el este ars cu aer, încălzind materialul inert sau restul de cărbune. Solidul se reîntoarce cald în primul reactor *1*, prin *2* și *3'*, cu ajutorul metanului, asigurînd căldura necesară reacției de disociere. Timpul de contact necesar pentru disocierea metanului ar fi mult micșorat datorită suprafeței mari de contact puse la dispoziție de pulberea de material inert foarte fină. Se știe că situația aceasta este foarte favorabilă disocierii, ca și ridicarea presiunii de lucru.

Calcule termodinamice

Obținerea sulfurii de carbon (fig. 3, legenda *B*)

1. Variația potențialului termodinamic (izobar) pentru reacția: $CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl$ este negativă pentru temperaturi foarte ridicate.

2. Deși reacția $CH_4 + 4Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 4HCl$ rămîne în principiu posibilă, energia liberă a tetraclorurii de carbon devine pozitivă la temperaturi mai înalte. Pentru temperatura de 700°C $\Delta G = +23$ kcal/mol. Se poate presupune deci că, conducînd reacția la o temperatură destul de înaltă, se vor forma exclusiv (sau aproape exclusiv) cărbune și acid clorhidric.

3. Potențialul termodinamic (izobar) al acidului clorhidric gazos este negativ pînă la temperaturi foarte ridicate.

4. Bilanțul termic calculat pe baza entalpiilor-standard și a căldurilor specifice, folosind legea lui Hess, a dat următoarele rezultate:

	$CH_4 + 2Cl_2$ ↓ $C + 4HCl$	$C + 0{,}25\ S_8$ ↓ CS_2	Bilanț total
Temperatura, °C	*H*, kcal/mol	*H*, kcal/mol	kcal/mol CS_2
700	−67	+ 22	− 45
900	−40	+ 20	− 20
1100	−33	+ 18	− 15

Bilanțul total este exoterm.

Calculul este bazat pe următoarele ipoteze:

— Gazele se introduc reci.

— Sulful se introduce sub formă de vapori S_8 la temperatura de fierbere.

— Produsele de reacție părăsesc reactoarele la temperatura reacției.

— Reacțiile sînt totale.

— S-au neglijat pierderile de căldură.

Obținerea hidrogenului și a negrului de fum (fig. 3, legenda *C*)

Din cauza căldurilor sensibile mari, bilanțul este ușor endoterm, chiar dacă se face abstracție de pierderile de căldură, însă introducînd gazele reci. Acest inconvenient se înlătură ușor preîncălzind gazele înaintea introducerii lor în unul dintre reactoare, pentru aceasta folosind căldura gazelor de ardere a cărbunelui din al doilea reactor.

Bilanțul termic

Reacția:

1) $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ la 1 200°C $\Delta H = +39{,}6$ kcal/mol (cu preîncălzirea CH_4)

Reacția:

2) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ la 1 400°C $\Delta H = -89{,}1$ kcal/mol (numai căldura de reacție)

3) Căldura de preîncălzire a aerului $\Delta H = +53{,}9$ kcal/mol

Bilanț total $\Delta H = +4{,}4$ kcal/mol (endoterm)

Recuperînd prin preîncălzirea aerului (la temperaturi sub 400°C) numai căldura de răcire a gazelor de ardere de la 1 400 la 1 200°C (ceea ce nu prezintă mari dificultăți, din cauza diferențelor de temperatură mari, care necesită suprafețe relativ mici de transfer caloric), se mai obțin 12,5 kcal/mol, astfel încît ΔH total ajunge la valoarea de −8,1 kcal/mol, bilanțul termic devenind deci exoterm. Prevăzînd posibilitatea unei preîncălziri mai mari, se poate regla temperatura din reactor cu ajutorul raportului aer preîncălzit: aer total.

III. OBȚINEREA ACETILENEI DIN PRAF DE CARBID

Principiul metodei constă în fluidizarea prafului de carbid cu dimensiunea granulelor de 2—4 mm (calitatea VI după STAS 102—54), cu abur care servește atît ca agent de fluidizare cît și ca reactant. Căldura de reacție este preluată indirect prin vaporizarea apei din manta sau printr-un răcitor tubular imersat în strat, sau chiar în mod direct, prin injecție de apă direct în strat.

Procedeul este continuu (fig. 5). Reactorul este cilindric și prevăzut cu o placă perforată.

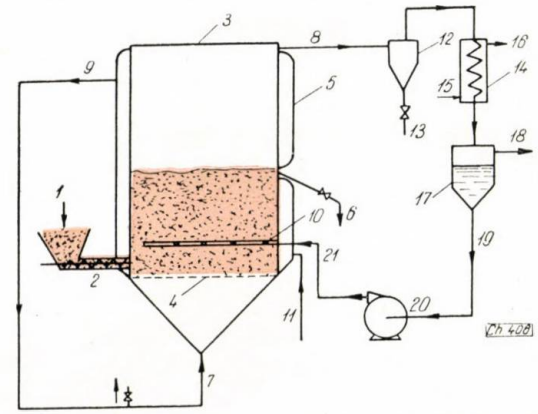


Fig. 5. Obținerea acetilenei din carbid în strat fluidizat:
1 — încărcarea prafului de carbid; *2* — șnec; *3* — reactor; *4* — placă de distribuție; *5* — manta de răcire; *6* — evacuarea CaO; *7* — intrarea aburului; *8* — ieșirea acetilenei și a aburului; *9* — ieșirea aburului din manta; *10* — orificii pentru injecția directă a apei; *11* — intrarea apei în manta; *12* — ciclon; *13* — descărcarea prafului separat în ciclon; *14* — condensator; *15* și *16* — intrarea și ieșirea apei de răcire; *17* — separator de apă; *18* — acetilena spre gazometru; *19* — ieșirea apei; *20* — pompă; *21* — intrarea apei de injecție direct în strat.

IV. OBȚINEREA CLORURII DE VAR

Pornind de la o idee care nu ne aparține, și anume obținerea clorurii de var prin fluidizarea hidroxidului de var (obținut prin procedeul clasic de umezire, maturare etc.) cu clor, credem că ar fi și mai avantajos să se încerce aplicarea fluidizării pe întreg fluxul tehnologic.

Reacția ar avea loc într-un reactor obișnuit de fluidizare, în care varul, obținut prin calcinarea pietrei de var în strat fluidizat într-un alt reactor (etajat), ar fi pus să reacționeze direct cu un amestec de clor și vapori de apă. Amestecul ar servi și ca agent de fluidizare. Prin adoptarea acestor scheme integrate, s-ar elimina: *1*) inconvenientul economic clasic de la fabricarea varului în strat fluidizat, și anume măcinarea pietrei de var, deoarece această operație ar înlocui măcinarea clorurii de var obținute și *2*) inconvenientul hidratării greoaie a varului. Se scontează pe obținerea unui produs final stabil, într-o aparatură cu mers complet continuu și cu o mare productivitate, adică, în final, pe investiții și preț de cost mici, pe lîngă alte avantaje (automatizare, curățenie etc.).

V. OBȚINEREA CLORURII DE ALIL

Clorura de alil este produsul de bază pentru obținerea glicerinei sintetice și a rășinilor epoxidice. Obținerea clorurii de alil din propilenă și clor (procedeul modern) este grevată de dificultăți provenite din cracarea propilenei la cărbune în urma neomogenității zonei de reacție. Amestecarea clorului cu propilena trebuie efectuată deci cu toată grija, ceea ce duce la construcții complicate ale reactorului, fapt care nu evită complet înfundarea reactorului cu cărbune și, deci, necesitatea curățirii sale frecvente, cu toate implicațiile corespunzătoare.

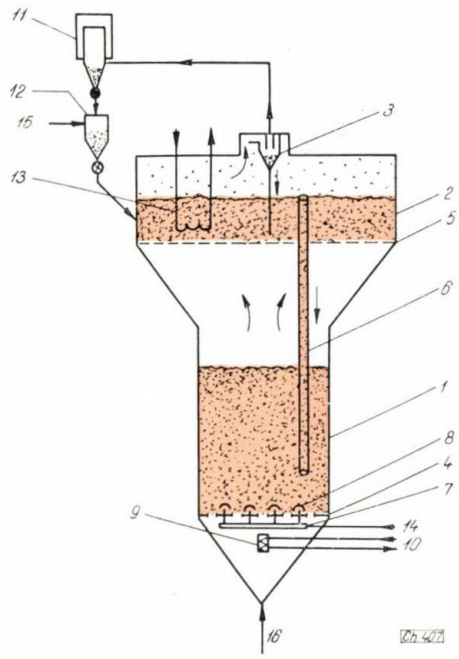


Fig. 6. Sinteza acetatului de vinil:
1 — stratul inferior; *2* — stratul superior; *3* — ciclon; *4* și *5* — plăci perforate; *6* — deversor; *7* — distribuitor de acid acetic lichid; *8* — dispozitiv de injecție; *9* — acetat de zinc solid; *10* — încălzirea capsulei de acetat de zinc; *11* — filtru; *12* — buncăr; *13* — răcitor; *14* — intrarea acidului acetic; *15* — intrarea cărbunelui activ neimpregnat (măcinat); *16* — intrarea acetilenei.

Realizarea reacției între clor și propilenă într-un strat fluidizat, format dintr-un material inert (nisip), ar asigura:

1) amestecarea gazelor;

2) controlul riguros al temperaturii de reacție;

3) funcționarea continuă (cărbunele depus ar fi eliminat continuu cu o parte din materialul inert. Acesta ar fi adăugat stratului, de asemenea în mod continuu).

VI. SINTEZA ACETATULUI DE VINIL

Pornind de la dezavantejele legate de funcționarea instalației experimentale de acetat de vinil în strat fix, autorul a inițiat, încă din anul 1957, în cadrul unei serii de alte propuneri cercetarea sintezei în strat fluidizat.

Cercetările care au urmat pentru obținerea acetatului de vinil din acetilenă și acid acetic în strat fluidizat în R.P.R. sînt descrise în literatura de specialitate [2]. Nou pentru țara noastră, acest procedeu este aplicat în străinătate pe scară industrială. Ceea ce deosebește, însă, procedeul nostru (M. și L. E s a y a n) este că acidul acetic în stare lichidă este injectat direct în stratul fluidizat, format din cărbune activ (cu acetat de zinc depus). Vaporizarea acidului acetic are deci loc chiar în stratul fluidizat, pe seama căldurii de reacție dezvoltate și în condiții optime, deoarece suprafața oferită de stratul fluidizat este foarte mare și cu o temperatură uniformă. În acest fel se suprimă aparatura pentru vaporizarea acidului acetic și cea pentru răcirea reactorului și consumurile de utilități aferente. Bilanțul total rămîne ușor endoterm, fapt care se corectează printr-o ușoară preîncălzire a acetilenei cu gazele de reacție, care sînt răcite astfel cum cere procesul tehnologic care urmează după reactor.

Injecția directă a reușit atît în reactorul de laborator cît și în reactorul instalației experimentale deoarece este un fenomen care nu este afectat de diametrul reactorului, cu condiția să se păstreze aceeași densitate de stropire a acidului acetic.

În afară de această noutate, verificată în practică, în sinteza acetatului de vinil, s-ar putea aplica o serie de soluții noi, a căror eleganță își are originea în versatilitatea stratului fluidizat, care și ea se datorește în cea mai mare parte proprietăților de fluiditate și omogenitate.

Se știe de exemplu că acetatul de zinc, care constituie catalizatorul acestei reacții, se obține prin impregnare în fază de soluție pe cărbune activ într-o serie de operații greoaie; acetatul de zinc se volatilizează în reactor în cursul sintezei (din cauza temperaturii ridicate) și după un timp părăsește reactorul într-o cantitate destul de mare, astfel încît conversia scade sub limita admisibilă. În procedeul prin strat fix, cărbunele cu catalizator epuizat este evacuat din reactor și înlocuit cu catalizator proaspăt. Pentru evitarea impregnării clasice și pentru reducerea pierderilor de catalizator se poate folosi un reactor cu două straturi etajate: unul inferior, în care are loc reacția

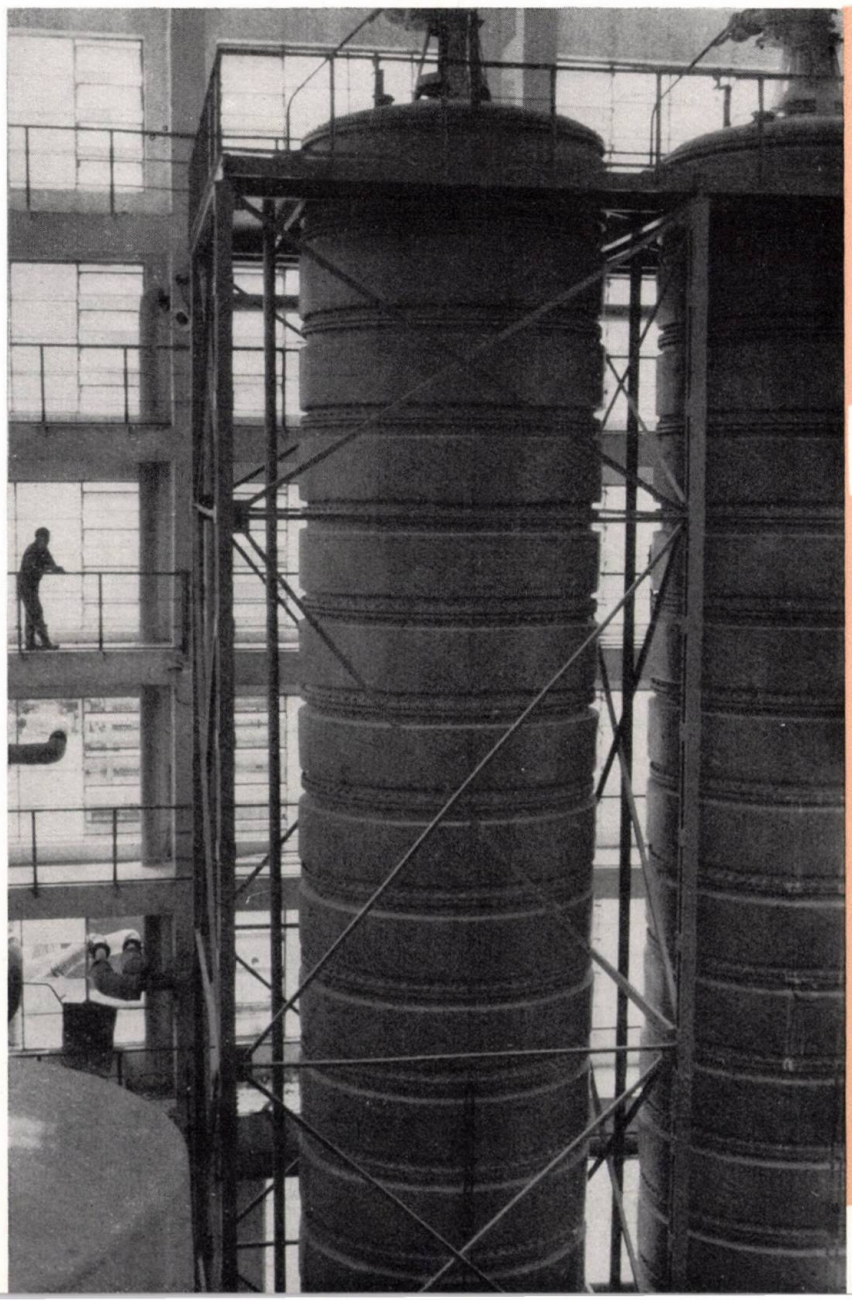
la circa 180°C, din care se volatilizează acetatul de zinc, și unul superior, cu secțiunea mai mare, răcit cu apă prin manta sau serpentină, format din cărbunele epuizat parțial, antrenat de gazele de reacție, și cărbunele proaspăt (impregnat după procedeul clasic), adăugat pentru refacerea inventarului. În acest strat acetatul de zinc volatilizat s-ar sublima, impregnînd din nou cărbunele activ epuizat parțial și reducînd astfel considerabil consumul specific de catalizator și cărbune activ. Pentru înlocuirea acetatului de zinc care s-ar pierde totuși în cantități foarte mici (secțiunea stratului superior este mare) împreună cu cărbunele fin antrenat de gaze din stratul superior, ar trebui luată în considerație o altă propunere, care întregește pe prima, elimină total operația clasică de impregnare și folosește impregnarea în fază de vapori (menționată în literatura de specialitate la stratul fix, pentru obținerea catalizatorilor pe suporți). În acest caz, impregnarea s-ar face chiar în timpul reacției, în stratul fluidizat inferior, prevăzînd sub stratul fluidizat (în conul inferior al reactorului sau chiar în strat, la baza sa) un mic volatilizator de acetat de zinc, format din acetat de zinc solid încălzit la temperatura sa de volatilizare. Vaporii de acetat de zinc formați ar fi antrenați de curentul de gaze și ar intra în strat, pe care l-ar impregna în mers, în mod continuu.

În consecință, realizarea sintezei acetatului de vinil, conform celor propuse, s-ar face într-o instalație redusă numai la un reactor după schema din figura 6, la care, subliniem din nou, injecția directă a acidului acetic în strat a fost verificată la scară de laborator și în instalație experimentală, iar celelalte soluții sînt propuneri noi, neverificate în practică și nemenționate în literatura de specialitate străină.

La punctele *I* și *II* autorul a fost ajutat de tov. ing. A. Rosenberg, ing. M. Gherman și chimist St. Vasile, cărora li se aduc mulțumiri pe această cale.

Bibliografie

1. Kalbach, I. C. Fluidization în chemical reactions. În: Chem. Eng. nr. 1, ian 1947, p. 105.
2. Esayan, M., Balaban, C., Curcă, M. și Precup, P. Acetat de vinil în strat fluidizat de catalizator. În: Rev. chim. nr. 7—8, iul-aug 1958, p. 427.



Uzina chimico-metalurgică Baia-Mare: instalația de bioxid de sulf lichefiat.

Purificarea avansată a SiJ_4

I. Niederkorn,

Viorica Craiu și

Iulia Nicu

Tehnologia de purificare avansată a materialelor a devenit în ultimul deceniu o problemă de mare actualitate. Industria de dispozitive semiconductoare, tehnică nucleară și metalurgie specială cere materiale în care concentrația impurităților trebuie să fie sub 1 p.p.m.

Un material important pentru semiconductoare este siliciul de înaltă puritate, care se prepară prin aplicarea diferitelor procedee de purificare a siliciului tehnic rezultat prin reducerea bioxidului de siliciu cu cărbune. Comun pentru metodele de purificare este faptul că din siliciul brut se obțin unii compuși, ca SiH_4, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, SiJ_4, care se supun purificării avansate și care sînt apoi reduși sau descompuși la temperatura de 1 000 — 1 200°C [1, 2], obținîndu-se siliciu policristalin de înaltă puritate.

Procedeul care aplică iodurarea siliciului oferă posibilitățile cele mai multiple de purificare a compusului intermediar (SiJ_4). Tetraiodura de siliciu poate fi purificată prin distilare, sublimare, recristalizare și topire zonală. Literatura de specialitate nu relatează nici o experiență care se referă la purificarea sesizabilă a tetraiodurii de siliciu prin adsorbție. H. C. Theurer, care a purificat tetraclorura de siliciu trecînd-o printr-o coloană de silicagel sau alumină activată, amintește despre trecerea tetraiodurii de siliciu dizolvată în *n*-heptan sau SiJ_4 topită prin astfel de coloane de adsorbție, însă fără un efect sesizabil de purificare [3].

L. Mc Carty [4] atribuie o importanță deosebită purificării tetraiodurii de siliciu prin recristalizare. Autorii recomandă recristalizarea repetată a tetraiodurii de siliciu în *n*-heptan, menținînd un raport molar între solvent și SiJ_4 de 1 : 1. După recristalizare, soluția-mumă se decantează, iar cristalele se usucă la 70°C sub o presiune de cîțiva mm col. Hg.

În lucrările noastre a fost supusă unui studiu mai detaliat purificarea tetraiodurii de siliciu prin recristalizare în *n*-heptan, ținînd seamă de indicațiile lui Lewis și Mc Carty și de unele aspecte noi.

Tetraiodura de siliciu utilizată în lucrările de recristalizare s-a obținut prin sinteza directă dintre siliciu și iod, la aproximativ 650°C, și a conținut următoarele impurități determinate prin analiză spectrală: Al $\simeq 10^{-1}-10^{-3}$%; Ca $\simeq 10^{-2}-10^{-4}$%; Cu $\simeq 10^{-3}-10^{-4}$%; Ti $\simeq 10^{-1}-10^{-3}$%; Fe $\simeq 10^{-2}-10^{-3}$%.

Cantitatea de SiJ_4 produsă într-o șarjă de sinteză a variat între 1,5 și 2,5 kg și a fost colectată în vase de cuarț.

Dizolvarea SiJ_4 pentru purificare s-a făcut în *n*-heptan cu densitatea 0,675, conținînd următoarele impurități: Al $\simeq 10^{-5}$%; Fe $\simeq$ sub 10^{-5}%; Ni — sub 10^{-5}%; Cu — sub 10^{-5}%.

Utilizînd în experiențele de recristalizare raporturi molare *n*-heptan/SiJ_4 de 1 : 1, s-au întîmpinat dificultăți tehnice datorită concentrației mari de SiJ_4 în soluție. Din această cauză, majoritatea recristalizărilor s-a efectuat la un raport molar *n*-heptan/SiJ_4 de 5 : 1 sau 8 : 1, procedîndu-se în felul următor:

Într-un vas de cuarț prevăzut cu un refrigerent pentru refluxarea solventului, la temperatura de fierbere a *n*-heptanului s-au dizolvat 2 000 g de SiJ_4. După o menținere de 1—2 ore la temperatura de fierbere, soluția s-a răcit la temperatura camerei. Soluția-mumă s-a îndepărtat prin decantare, iar cristalele de SiJ_4 s-au uscat la 70°C, sub o presiune de 20—40 mm col. Hg.

Pentru determinarea impurităților, SiJ_4 s-a hidrolizat cu apă deionizată (4—6 MΩ). După uscarea silicagelului format, soluția s-a supus analizei spectrale. Impuritățile s-au determinat semicantitativ.

Analizele efectuate au arătat o neregularitate cantitativă și calitativă a purificării prin acest procedeu; nici elementul și nici gradul de scădere a concentrației lui în SiJ_4 nu au fost aceleași în experiențele repetate. Această neregularitate era cu atît mai evidentă cu cît raportul molar *n*-heptan/SiJ_4 era mai mic. La raporturi molare mai mari s-a obținut în mai multe probe o purificare avansată. În aceste cazuri SiJ_4 conținea unul sau două elemente (Ca sau Cu) la limita sensibilității analizei spectrale (10^{-4}%) [5].

Pentru determinarea cauzelor neregularității amintite, s-a studiat în primul rînd compoziția solventului îndepărtat prin decantare de pe cristalele de SiJ_4, după recristalizare. Acest solvent saturat cu SiJ_4 la temperatura camerei s-a evaporat la sec la 70°C, sub o presiune de 20—40 mm col. Hg. Reziduul obținut s-a supus analizei spectrale. Rezultatele analizelor au arătat că acest reziduu este SiJ_4 în care nu s-a detectat nici o impuritate. Repetarea analizelor reziduului soluției-mume a dus la aceleași rezultate.

Cu toate că volatilizarea impurităților la evaporarea solventului era exclusă (iodura cea mai volatilă BJ_3 la 70°C are o presiune de vapori de 5 mm col. Hg), s-a determinat compoziția soluției-mume și prin răcirea ei la —5°C, urmată de decantarea și uscarea reziduului. Și în acest caz, reziduul era SiJ_4 spectral pură. Menționăm că prin analiză spectrală nu s-au putut urmări impuritățile volatile ca As și P. Borul, care era prezent în cărbunele din electrozii spectrografului, era de asemenea greu de urmărit. S-ar fi putut decela schimbări de 10—100 ori mai mari la o concentrație mai mare decît 10^{-3}%; astfel de schimbări însă nu s-au observat. Nu încape îndoială însă că impuritățile metalice nu s-au concentrat în leșia-mumă. Cauzele acestui fenomen pot fi multiple. Este puțin probabil că toate iodurile impurităților. sînt insolubile în *n*-heptan la temperatura camerei Solubilitatea iodurilor în *n*-heptan nu este indicată în tabelele existente. În acest caz, impuritățile ori au fost reținute prin adsorbție pe suprafața cristalelor de tetraiodură de siliciu sau pe silicagelul care se formează la manipularea tetraiodurii de siliciu brute sau din cauza umidității *n*-heptanului, ori s-au hidrolizat și au fost înglobate mecanic în masa de cristale de SiJ_4.

Pentru clarificarea acestor probleme s-a efectuat următoarea experiență: după dizolvarea tetraiodurii de siliciu în *n*-heptan, soluția s-a filtrat la cald pe vată de cuarț. Analiza spectrală a arătat că acest reziduu este bioxid de siliciu hidratat, bogat în impurități *.

În unele experiențe însă, reziduul nu s-a obținut. În aceste cazuri nu s-a observat o purificare sesizabilă a tetraiodurii de siliciu.

Pentru asigurarea purificării avansate a tetraiodurii de siliciu s-a adăugat SiJ_4 spectral pură, hidrolizată cu apă deionizată în cantitate de 5—10 g, în soluția de SiJ_4 în *n*-heptan, în aceste cazuri realizîndu-se întotdeauna o purificare evidentă a tetraiodurii de siliciu.

Studiind repartiția impurităților s-au obținut rezultatele prezentate în tabela 1.

Menționăm că silicagelul obținut prin hidroliza tetraiodurii a fost introdus umed în soluția de SiJ_4 în *n*-heptan. Apa conținută în acest gel a efectuat o hidroliză a SiJ_4 (și eventual a impurităților din soluție), formînd gel de silice suplimentar.

În cazul experiențelor efectuate, concentrația impurităților pe reziduul obținut după filtrarea la cald a soluției de SiJ_4 poate fi cauzată pe de o parte

Tabela 1

REPARTIZAREA IMPURITĂȚILOR ÎN PROCESUL DE PURIFICARE A SiJ_4 ÎN MEDIU DE *n*-HEPTAN

Raport molar *n*-heptan/SiJ_4	SiJ_4, sub formă	Concentrația impurităților, %				
		Al	Ca	Cu	Ti	Fe
8/1	brută	$\simeq 10^{-2}$	$\leqslant 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-3}$	$\simeq 10^{-3}$	ND
	purificată o dată	$\simeq 10^{-3}$	ND	ND	ND	ND
	din solvent	ND	ND	ND	ND	ND
	gel de silice separat la filtrare	procente	$\simeq 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\geqslant 10^{-3}$	$\simeq 5 \cdot 10^{-3}$
5,5/1	brută	$\simeq 5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}—10^{-4}	$\simeq 10^{-4}$	ND	$\simeq 10^{-3}$
	purificată o dată	$\simeq 10^{-4}$	ND	ND	ND	ND
	din solvent	ND	ND	ND	ND	$\simeq 10^{-4}$
	gel de silice separat la filtrare	$\simeq 5 \cdot 10^{-3}$	$\simeq 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-3}$	$\simeq 5 \cdot 10^{-3}$

ND — neidentificat prin spectrografie directă.

* Analizele spectrale au fost efectuate de M. Sterghiu și H. Căldăraru, din cadrul laboratorului de spectrografie al ICECHIM.

de adsorbția impurităților pe gelul de silice, iar pe de altă parte de hidroliza impurităților, după care ele devin insolubile și de asemenea sînt reținute la filtrare.

Considerăm însă că adsorbția are o importanță majoră, datorită următoarelor considerente:

— Apa introdusă cu gelul de silice se consumă rapid cu tetraiodura de siliciu, care este prezentă în soluție în concentrație de 1 000—10 000 de ori mai mare decît concentrația impurităților.

— Chiar dacă unele impurități au tendință mai accentuată de hidroliză decît tetraiodura de siliciu, ele fiind statistic uniform repartizate în soluție, accesul lor la locul de hidroliză este foarte redus față de SiJ_4. Din această cauză hidroliza preferențială a impurităților este foarte puțin probabilă.

În principiu, hidroliza are o importanță considerabilă în purificarea tetraiodurii de siliciu în *n*-heptan și ar fi realizabilă în cazul în care introducerea apei în soluție ar fi lentă, iar soluția ar fi agitată permanent.

În acest scop, în soluția de tetraiodură de siliciu în *n*-heptan încălzită la temperatura de fierbere s-a barbotat azot saturat cu vapori de apă. Prin aceasta s-a realizat și agitarea soluției. Analizele efectuate n-au arătat însă în acest caz o purificare mai avansată decît în cazul adăugării silicagelului umed. Este probabil că, în cazul introducerii unui gaz umed în soluție, se creează condiții mai favorabile pentru hidroliza impurităților. Pe de altă parte, gelul de silice care se formează prin această metodă este mai fin divizat, cu o suprafață mai mare.

Din punct de vedere tehnologic, considerăm că este mai avantajoasă introducerea în soluție a unui gaz saturat cu vapori de apă decît adăugarea gelului de silice, deoarece se exclude posibilitatea de impurificare la prepararea și manipularea gelului de silice. În plus, prin barbotarea azotului se realizează o agitare a soluției care accelerează dizolvarea și omogenizarea ei.

Pentru stabilirea condițiilor optime de purificare cît mai avansată a SiJ_4 s-a considerat utilă determinarea experimentală a influenței următorilor factori:

1. Cantitatea minimă necesară de gel adăugat sau format, pentru o bună adsorbție a impurităților, pentru o soluție unitară.

2. Raportul molar *n*-heptan/SiJ_4 cel mai avantajos, pentru eficacitatea cea mai mare a purificării.

3. Numărul ciclurilor de purificare și durata lor.

1. Influența cantității de gel de silice adăugat în soluție

În experiențele pentru determinarea cantității de gel de silice necesară pentru o purificare cît mai avansată a tetraiodurii de siliciu s-au adăugat 2, 10 și 20 g gel de silice/l *n*-heptan. Umiditatea gelului de silice în fiecare caz era aproximativ aceeași.

După cum se vede din tabela 2, este suficientă o cantitate destul de mică de gel pentru a se obține o purificare bună.

Aceste rezultate erau probabile, avînd în vedere concentrația scăzută a impurităților în SiJ_4 brută. Prin mărirea concentrației de gel, nu s-a observat o îmbunătățire sesizabilă a calității produsului, deci cantitatea de 2 g gel/l *n*-heptan poate fi considerată suficientă.

Pe baza experiențelor efectuate se constată că nu este necesară controlarea riguroasă a cantității de gel adăugat sau format prin barbotarea unui gaz umed, deoarece cantitatea necesară este foarte mică. Mărirea cantității de gel de silice peste cea necesară, chiar de zece ori, nu împiedică desfășurarea purificării tetraiodurii de siliciu și nu reprezintă o pierdere însemnată a materialului de purificat.

2. Influența raportului molar *n*-heptan/SiJ_4

Pentru determinarea influenței raportului molar asupra eficacității procedeului de purificare s-au făcut încercări în care raportul molar a variat între 1 : 1 și 8 : 1. Analiza SiJ_4 obținute (tabela 3) arată că puritatea crește cu raportul molar. Se presupune că la o diluție mai mare se creează condiții mai favorabile pentru adsorbția și separarea impurităților.

Din punct de vedere economic, nu este avantajos să se aplice raporturi molare prea mari pentru stabilirea unei tehnologii de purificare. În practică, probabil, nu va fi necesară depășirea raportului molar *n*-heptan/SiJ_4 de 5 : 1. Chiar în acest caz se va pune problema recuperării sau reciclării solventului. În acest sens s-au efectuat unele experiențe ale căror rezultate arată posibilitatea refolosirii solventului (tabela 4). Menționăm însă că problema

Tabela 2

INFLUENȚA CANTITĂȚII DE GEL DE SILICE ASUPRA PURITĂȚII PRODUSULUI OBȚINUT

Gel de silice	SiJ_4, sub formă	Concentrația impurităților, %				
		Al	Ca	Cu	Ti	Fe
Gel propriu	brută	$10^{-1}-10^{-2}$	$\leqslant 10^{-3}$	$\leqslant 10^{-3}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$\simeq 10^{-3}$
Gel propriu	prima purificare	$10^{-2}-10^{-3}$	ND	$\leqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-2}$	$10^{-3}-10^{-4}$
2 g gel/l *n*-heptan	prima purificare	$\simeq 5\cdot 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	ND	ND
	brută	$10^{-2}-10^{-3}$	$\simeq 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\simeq 10^{-3}$
10 g gel/l *n*-heptan	prima purificare	$\simeq 10^{-3}$	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	ND	ND
20 g gel/l *n*-heptan	prima purificare	$\leqslant 5\cdot 10^{-4}$	$\leqslant 5\cdot 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-4}$	ND	ND

Tabela 3

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR *n*-HEPTAN/SiJ_4 ASUPRA PURITĂȚII PRODUSULUI OBȚINUT

Raport molar *n*-heptan/SiJ_4	SiJ_4, sub formă	Concentrația impurităților				
		Al	Ca	Cu	Ti	Fe
1/1	brută	$10^{-2}-10^{-3}$	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$\simeq 10^{-3}$
1/1	purificată o dată	$10^{-2}-10^{-3}$	$\geqslant 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10^{-3}$	ND
1/1	a doua purificare	$10^{-2}-10^{-3}$	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10^{-3}$	ND
4,5/1	brută	$10^{-1}-10^{-2}$	$\leqslant 10^{-3}$	$\leqslant 10^{-3}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$\simeq 10^{-3}$
4,5/1	purificată o dată	$\leqslant 5\cdot 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-4}$	ND	ND
5/1	brută	$10^{-1}-10^{-2}$	$\leqslant 10^{-3}$	$\leqslant 10^{-3}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$\simeq 10^{-3}$
5/1	purificată o dată	$\simeq 5\cdot 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	ND	ND	ND
8/1	brută	$\geqslant 10^{-2}$	$\geqslant 10^{-4}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$\simeq 10^{-3}$	$\simeq 10^{-3}$
8/1	purificată o dată	$\leqslant 5\cdot 10^{-4}$	ND	ND	ND	ND

Tabela 4

RECICLAREA SOLVENTULUI (*n*-HEPTAN)

n-heptan	SiJ_4, sub formă	Concentrația impurităților, %				
		Al	Ca	Cu	Ti	Fe
Reciclat nedistilat	brută	$10^{-2}-10^{-3}$	$\simeq 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\simeq 10^{-3}$
Reciclat nedistilat	prima purificare	$10^{-3}-10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	ND	ND	ND
Reciclat distilat	prima purificare	$\geqslant 10^{-3}$	$\simeq 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-3}$	ND
Reciclat distilat	a doua purificare	ND	ND	$\leqslant 10^{-4}$	ND	ND

Tabela 5

INFLUENȚA NUMĂRULUI DE CICLURI DE PURIFICARE ASUPRA PURITĂȚII PRODUSULUI OBȚINUT

SiJ_4, sub formă	Concentrația impurităților, %				
	Al	Ca	Cu	Ti	Fe
Brută	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$\leqslant 10^{-3}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$\simeq 10^{-3}$
Prima purificare	$10^{-2}-10^{-3}$	ND	$\leqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-2}$	$\simeq 10^{-3}$
A doua purificare	ND	ND	ND	ND	ND
Brută	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$\leqslant 10^{-3}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$\simeq 10^{-3}$
Prima purificare	$5\cdot 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-4}$	$\leqslant 10^{-3}$	ND	$\simeq 10^{-4}$
A doua purificare	ND	ND	ND	ND	ND
Prima purificare	$10^{-2}-10^{-3}$	ND	$\leqslant 10^{-3}$	$\geqslant 10^{-2}$	$10^{-3}-10^{-4}$
A doua purificare	ND	ND	ND	ND	ND
Gel de silice	$10^{-2}-10^{-3}$	$\simeq 10^{-4}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$\simeq 10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-3}$
A treia purificare	ND	ND	ND	ND	ND
Gel de silice	$5\cdot 10^{-3}-10^{-3}$	$\leqslant 5\cdot 10^{-3}$	$\simeq 10^{-3}$	$\simeq 10^{-2}$	$5\cdot 10^{-3}-10^{-3}$
A patra purificare	ND	ND	ND	ND	ND
Gel de silice	$\simeq 5\cdot 10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	ND	ND	ND

Tabela 6

DETERMINAREA TIMPULUI MINIM NECESAR PENTRU PURIFICARE

Timp, h	SiJ_4, sub formă	Concentrația impurităților, %				
		Al	Ca	Cu	Ti	Fe
1/2	purificată o dată	$\simeq 10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$\simeq 10^{-4}$	ND	ND
	a doua purificare	ND	ND	ND	ND	ND
2	a doua purificare	ND	ND	ND	ND	ND
6	a doua purificare	ND	ND	ND	ND	ND

impurităților care n-au putut fi decelate prin analiză spectrală nu este încă lămurită. Din acest motiv posibilitatea reciclării solventului trebuie precizată.

3. Influența numărului de cicluri de purificare și durata lor

Pentru determinarea numărului de cicluri de purificare prin metoda menționată s-au efectuat mai multe experiențe (tabela 5). Din datele tabelei 5 se vede că după al doilea ciclu de purificare tetraiodura obținută este spectral pură, adică impuritățile au scăzut pentru fiecare element sub $10^{-4}\%$.

Al treilea și al patrulea ciclu de purificare s-au efectuat numai o dată, deoarece sensibilitatea metodei de analiză aplicate era depășită de puritatea SiJ_4 obținute. Aceasta nu înseamnă însă că prin al treilea sau al patrulea ciclu de purificare tetraiodura de siliciu nu se purifică la un grad și mai avansat. Numărul optim de cicluri se va putea lămuri numai după experiențe multiple de preparare a siliciului obținut și de control prin măsurători fizice asupra tetraiodurii de siliciu purificate în acest fel, sau numai după ce metodele mai sensibile de analiză vor fi puse la punct.

Pentru determinarea timpului necesar ciclului de purificare s-au efectuat experiențe ale căror rezultate sînt prezentate în tabela 6. În aceste experiențe soluția s-a menținut la temperatura de fierbere, împreună cu gelul de silice, timp de 0,5, 2 și 6 ore, după dizolvarea totală a tetraiodurii introduse. După cum era și de așteptat, nu s-a observat influența timpului asupra purității tetraiodurii de siliciu obținute. Prin urmare, se poate afirma că durata ciclului de purificare este determinată în primul rînd de durata solubilizării tetraiodurii de siliciu în *n*-heptan.

4. Randamentul procesului de purificare

Randamentul procesului de purificare prezentat este în funcție de raportul molar *n*-heptan/SiJ_4 la care se face purificarea.

În lucrările de laborator, randamentul corespunzător raportului molar de 5 : 1 a fost de 86%, iar cel corespunzător raportului molar de 8 : 1 a fost de 80%.

Concluzii

1. S-a studiat purificarea avansată a tetraiodurii de siliciu în mediu de *n*-heptan.

2. S-a stabilit că majoritatea impurităților din tetraiodura de siliciu brută se concentrează pe reziduul de gel de silice care se separă prin filtrarea la cald a soluției. S-a presupus că fenomenul de bază al purificării este adsorbția pe gelul de silice.

3. S-a elaborat o metodă de purificare a SiJ_4 care prevede adăugarea gelului de silice în soluția de SiJ_4 în *n*-heptan sau formarea gelului prin barbotarea azotului umed.

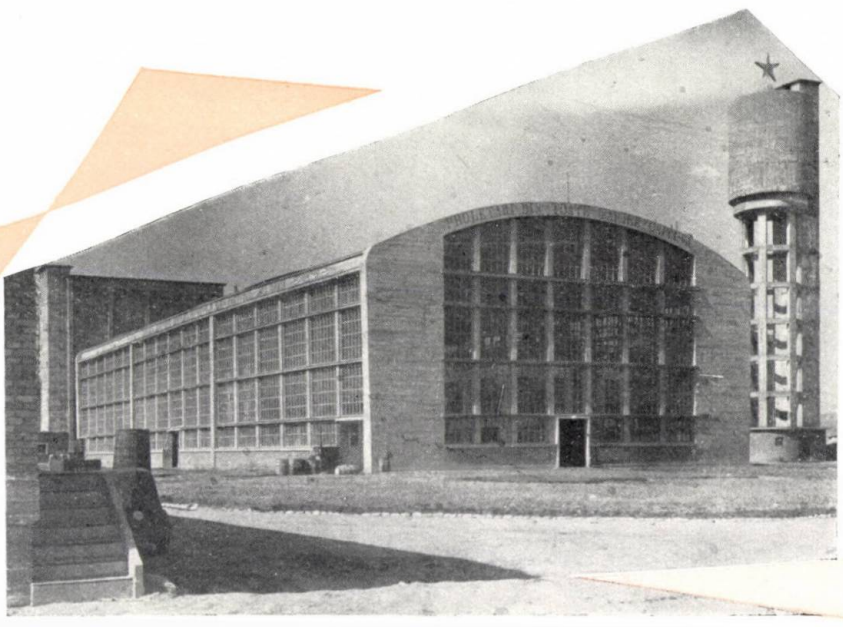
4. S-a studiat influența următorilor factori asupra eficacității purificării: cantitatea gelului pentru adsorbție, raportul molar *n*-heptan/SiJ_4, numărul ciclurilor de purificare și durata lor.

5. Se propune o metodă de purificare a SiJ_4, după care se obține SiJ_4 spectral pură.

Bibliografie

1. M a r c e l, P. În: Acta electron, **4**, nr. 4, aprilie 1960, p. 465.
2. * * * Problemele metalurgiei și fizicii semiconductoarelor. Editura Academiei de Științe a U.R.S.S., 1957.
3. T h e u r e r, H. G. În: J. Electrochem. Soc., **107**, nr. 1, ianuarie 1960, p. 29.
4. M c C a r t y, L. În: Brev. francez, **1**, 154, 281, 1958.
5. M c C a r t y, L. În: J. Electrochem. Soc., **106**, 1959, p. 1 036.
6. Brev. francez, **1**, 230, 911, 1960.
7. * * * Rev. Chim. **12**, nr. 3, martie 1961, p 137.

Fabrica de tananți „Argeșul".



Obținerea siliciului de mare puritate sub formă de bare prin reducerea triclorsilanului cu hidrogen*

P. Roman și Fl. Nicolau

Dezvoltarea tehnologiilor de fabricație a dispozitivelor semiconductoare cu siliciu — diode, tranzistoare și în special redresoare de putere utilizate în tehnica curenților tari — depinde în mare măsură de siliciul de înaltă puritate.

S-a constatat [1] că un monocristal de siliciu care conține 10^{14}atomi Sb/cm^3 la temperatura camerei are o rezistivitate de 52 ohmcm. Dacă numărul de atomi de stibiu crește la 5.10^{14} atomi Sb/cm^3, rezistivitatea descrește la 10,4 ohmcm, ceea ce înseamnă că impurități foarte mici modifică rezistivitatea materialului semiconductor.

Pentru obținerea siliciului de mare rezistivitate, folosit în tehnica semiconductoarelor, literatura de specialitate recomandă un număr variat de metode [2—7].

La alegerea metodei de obținere a siliciului pentru satisfacerea necesităților unei producții de dispozitive semiconductoare trebuie avuți în vedere următorii factori mai importanți:

— calitatea siliciului;
— prețul de cost;
— productivitatea metodei.

Metoda care satisface cel mai mult, din aceste puncte de vedere, constă în reducerea triclorsilanului în fază gazoasă cu hidrogen — procedeu care se aplică astăzi pe scară industrială [8—10] —, fiind unanim recunoscută ca metoda cea mai indicată pentru obținerea siliciului de mare rezistivitate, cu o productivitate mare și un preț de cost scăzut față de alte metode [2, 6, 7].

Articolul de față cuprinde rezultatele cercetărilor efectuate în Institutul de cercetări electrotehnice în anii 1960—1961 prin metoda reducerii triclorsilanului cu hidrogen.

Procedeul cuprinde trei faze mai importante:

A. Prepararea triclorsilanului.
B. Purificarea triclorsilanului și hidrogenului.
C. Obținerea barelor de siliciu.

A. Prepararea triclorsilanului

Triclorsilanul a fost preparat pentru prima oară de Wöhler [11], prin încălzirea siliciului metalurgic în curent de acid clorhidric uscat. Lucrările [12—15] tratează obținerea triclorsilanului în diferite variante, plecînd fie de la siliciul metalurgic, fie de la ferosiliciu, sau siliciură de cupru, magneziu și acid clorhidric gazos la diferite temperaturi.

Cele mai bune rezultate au fost obținute de K.A. Adrianov și colaboratorii [16] folosind reacția HCl gaz cu Si granule de dimensiunea 0,075—0,25 mm, în pat fluidizat într-un reactor vertical.

Autorii au studiat parametrii reacției în funcție de temperatura reacției (fig.1) și au obținut, în condiții optime de reacție, un conținut de 90 —95% $HSiCl_3$ în condensat, o productivitate de 30—40% g/h 100 g, o conversie față de HCl de 60—65% și față de Si de 80—85%.

În cercetările noastre a fost folosit siliciul metalurgic 98% sub formă de granule de 3—5 mm într-un

* Lucrare prezentată în cadrul celei de-a II-a consfătuiri cu tema «*Semiconductorii și aplicațiile lor*», organizată de Academia R.P.R., 11—13 decembrie 1961, București.

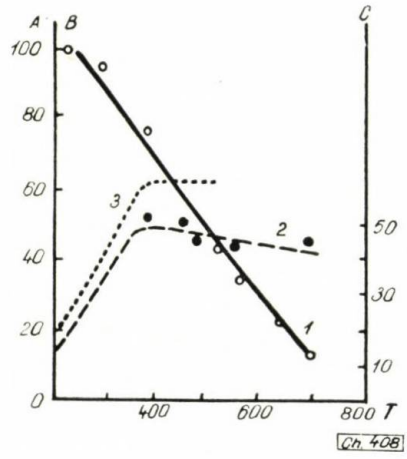


Fig. 1. Influenţa temperaturii asupra obţinerii $HSiCl_3$: *A* — conţinutul de $HSiCl_3$ în condensat, % (curba *1*); *B* — gradul de conversie al HCl, % (curba *3*); *C* — productivitatea, g/h 100 g (curba *2*); *T* — temperatura, °C.

reactor vertical cu pat fix [17]. Acidul clorhidric a fost obţinut prin dislocaţie din acid clorhidric concentrat tehnic şi acid sulfuric concentrat tehnic.

Sinteza $HSiCl_3$ decurge în condiţii optime la 250—280°C după reacţia:

$$Si + 3HCl \rightarrow HSiCl_3 + H_2,$$

iar secundar se formează:

$$Si + 4HCl \rightarrow SiCl_4 + 2H_2.$$

În aceste condiţii de lucru s-a colectat 70—80% triclorsilan în condensat, reziduul fiind în majoritate $SiCl_4$.

Condiţiile de lucru au fost expuse amănunţit în lucrarea [17].

B. 1. Purificarea triclorsilanului

Triclorsilanul fiind un lichid cu punct de fierbere scăzut, 31,5°C, faţă de majoritatea impurităţilor, cu excepţia BCl_3 (12°C), se purifică uşor prin distilare în coloană. S. S. Alikberov [18], van der Linden [19], E. Wieke [20], I. E. Pokrovski purifică triclorsilanul prin distilare pe coloană de cuarţ cu umplutură din inele Rashig din cuarţ şi raţii de reflux diferite.

Se preferă aparatura de cuarţ în locul celei de sticlă, întrucît triclorsilanul este un lichid reactiv, care atacă sticla punînd în soluţie impurităţile din aceasta, în special borul, elementul cel mai dăunător siliciului.

Date recente [21] indică posibilitatea purificării avansate a triclorsilanului prin adsorbţie pe coloane cu material adsorbant, ca silicagel, alumină activată, hidroxid de magneziu, hidroxid de fier, cărbune activ şi răşini schimbătoare de ioni.

Folosind acest procedeu la purificarea $SiCl_4$, Theurer a obţinut cea mai pură tetraclorură de siliciu, care la reducere cu hidrogen a dat un siliciu deosebit de pur, avînd o rezistivitate de 8000 ohmcm, ceea ce revine la impurităţi totale sub 10^{-9}%.

Alte procedee [22—23] folosesc reacţii de complexare a impurităţilor din halogenurile siliciului, care apoi se supun distilării pe coloane de cuarţ cu umplutură tot din cuarţ. Astfel, Rosenberger [22] propune să se extragă impurităţile din $SiCl_4$ şi $HSiCl_3$ cu ajutorul acetonitrilului $CH_3—CN$, bazîndu-se pe marea sa putere de dizolvare a impurităţilor şi solubilitatea sa neînsemnată în triclorsilan.

Neumann [23] arată că în acetonitril se dizolvă uşor clorurile de Al, Fe, Zn, Cd şi Bi, iar Alikberov confirmă aceasta pentru Al, Fe şi Cu după cum rezultă şi din tabela următoare:

Probe	Impurităţi, %		
	Fe	Al	Cu
$HSiCl_3$ distilat fără adaos de $CH_3—CN$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$
$HSiCl_3$ distilat cu adăugare de $CH_3—CN$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$

Eficacitatea purificării prin complexare s-a pus în evidenţă folosind ^{55}Fe radioactiv:

Probe	^{55}Fe adăugat	^{55}Fe găsit, %		
		fracţiunea I	fracţiunea II	restul din vas
$SiCl_4$	10^{-4}	$<7{,}75 \cdot 10^{-7}$	$<7{,}75 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$HSiCl_3$	$5{\cdot}18 \cdot 10^{-4}$	$<1{,}18 \cdot 10^{-5}$	$<1{,}18 \cdot 10^{-5}$	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$

S-a constatat de asemenea că şi formamida are capacitatea de a complexa datorită reacţiei:

$$HCO—NH_2 \rightarrow HCN + H_2O$$

Folosind ^{55}Fe, se arată, după cum urmează, că HCN cu Fe formează combinaţii nevolatile:

Probe	^{55}Fe introdus	^{55}Fe găsit, %		
		fracţiunea I	fracţiunea II	restul din vas
$SiCl_4$	$4{,}40 \cdot 10^{-3}$	$<1{,}76 \cdot 10^{-6}$	$<1{,}78 \cdot 10^{-6}$	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$
$HSiCl_3$	$3{,}12 \cdot 10^{-3}$	$<3{,}68 \cdot 10^{-6}$	$<3{,}68 \cdot 10^{-6}$	$1{,}31 \cdot 10^{-2}$

Partea experimentală

În cercetările noastre a fost folosită pentru purificare o coloană de sticlă de rasotherm cu umplutură de cupru cu eficacitate de 35 TT.

Această coloană are drept scop separarea triclorsilanului de tetraclorura de siliciu, precum şi separarea principalelor impurităţi metalice care rămîn în balonul de distilare.

În tabela 1 este dată distribuţia impurităţilor pe fracţiuni de condensat, determinată spectral pe probe de SiO_2 provenite din hidroliza fracţiunilor cu apă bidistilată în cuarţ.

De asemenea, umplutura de cupru este indicată la reținerea compușilor cu sulf care ar exista eventual în triclorsilan [21].

A doua fază de purificare a fost distilarea pe o coloană de cuarț cu umplutură de molibden (s-a folosit umplutura de molibden în lipsa umpluturii de cuarț întrucît aceasta nu este atacată de $HSiCl_3$ și $SiCl_4$). Rezultatele obținute au arătat că umplutura nu impurifică triclorsilanul. Această coloană are o eficacitate de 10 TT. Capul coloanei este prevăzut cu un regulator de reflux magnetic acționat de un dispozitiv de temporizare cu timpi inegali și variabili.

În figura 2 este arătată schița coloanelor de distilare și adsorbție.

Tabela 1

Nr. crt.	Fracțiunea	Impurități determinate spectral
1	$HSiCl_3$ brut	B, Fe, Mg, Cu, Al
2	$HSiCl_3$ miez	B, Mg, Al, Cu
3	$SiCl_4$ reziduuri 30—40%	B, Fe, Mg, Al, Cu, Ni Pb, Ti, Ca, Cd

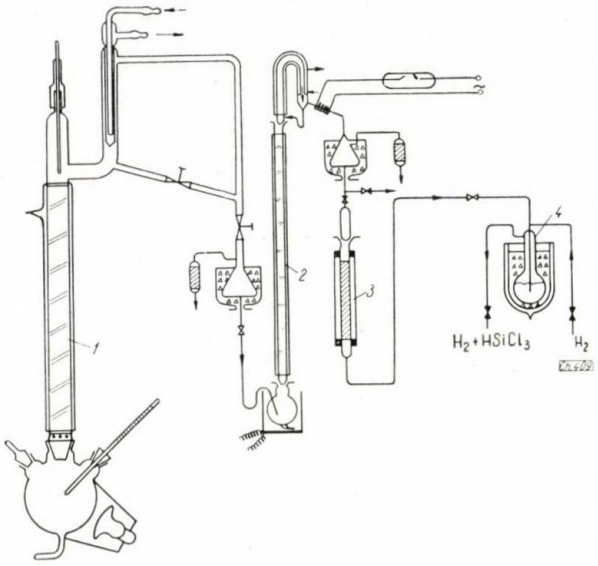


Fig. 2. Coloane de distilare și adsorbție:
1 — coloană de sticlă cu umplutură de cupru 35 TT; *2* — coloană de cuarț cu umplutură de molibden 10 TT; *3* — coloană de adsorbție cu Al_2O_3 (din cuarț); *4* — vas de captare și antrenare cu hidrogen a triclorsilanului.

Se alimentează balonul coloanei din cuarț cu circa 1 300 g triclorsilan și se ține o oră la reflux total, se colectează apoi un cap de distilare de 300 g la o rație de reflux 1:20, apoi la aceeași rație de reflux miezul de distilare 700 g, rămînînd un reziduu în balon de 300 g. Triclorsilanul astfel purificat (miezul) picură într-o coloană de adsorbție cu alumină cu lungimea de 600 mm și diametrul de 20 mm, cu un debit de 70—75 g/h, și se colectează direct în vasul de antrenare cu hidrogen folosit în faza de descompunere.

În tabela 2 sînt prezentate rezultatele obținute.

Tabela 2

Probe	Impurități determinate spectral 10^{-3}—10^{-4}, %
$HSiCl_3$ inițial	B, Mg, Al, Cu
Miez distilat pe coloană de cuarț cu umplutură de molibden	B, Mg
$HSiCl_3$ distilat + adsorbție pe alumină activată și silicagel	B, Al *

* Aluminiul provine din antrenarea Al_2O_3 în $HSiCl_3$, care, după adsorbție, nu a mai fost supus distilării.

În cercetările efectuate s-a încercat purificarea prin adsorbție pe alumină, silicagel, blocare cu $Cl_2 + AlCl_3$ și adsorbție pe alumină.

B. 2. Purificarea hidrogenului

Reducerea $HSiCl_3$ la Si metalic necesită un hidrogen deosebit de pur, lipsit de O_2, N_2, CO_2, umiditate și substanțe organice.

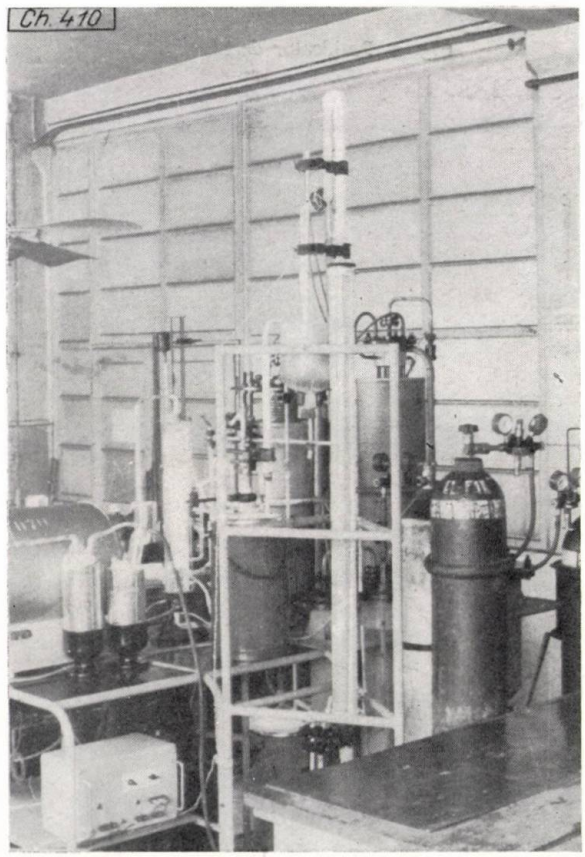


Fig. 3. Coloană de distilare din cuarț cu dispozitiv de temporizare.

Hidrogenul din industria petrolieră [24] conține următoarele impurități:

C_1-C_4	0,314% vol.;
CO_2	0,03% vol.;
N_2	0,03% vol.;
O_2	0,01% vol.;
CO_2	0,006% vol.;
H_2O	la saturație.

Acest hidrogen se poate purifica industrial pînă la puritatea de 99,99%. Hidrogen de cea mai mare puritate se obține prin difuzie prin membrane de paladiu, platină sau tuburi de nichel [25—26]. Purificarea H_2 de O_2 se poate face [27] trecînd H_2 peste cupru activ depus pe kiselgur la 250—300°C; în felul acesta, conținutul de O_2 scade sub 4.10^{-5}.

Hidrogenul folosit la reducerea $HSiCl_3$ sau $SiCl_4$ se purifică astfel:

Melnikov [3] trece hidrogenul peste o coloană cu silicagel, două coloane de cupru poros, două coloane cu azbest paladiat, o coloană cu perclorat de magneziu și două vase spălătoare răcite cu aer lichid. Debitul hidrogenului este de 40—60 l/h.

Van der Linden [19] folosește următoarea suită: o coloană de cupru, o coloană de hidroxid de sodiu pastile, o coloană de silicagel, un vas în formă de U cu bile de sticlă unse cu ulei de silicon și două capcane umplute cu bile de sticlă răcite cu azot lichid. Debitul H_2 este de 780 l/h.

Alikberov [18] folosește pentru purificarea H_2 trei coloane cu silicagel, o coloană de cupru, două coloane de azbest paladiat, două vase spălătoare conținînd cărbune activ răcite cu N_2 lichid și o coloană de siliciu spectral pur, încălzită la 1 100°C. Debitul H_2 este de 2 040 l/h.

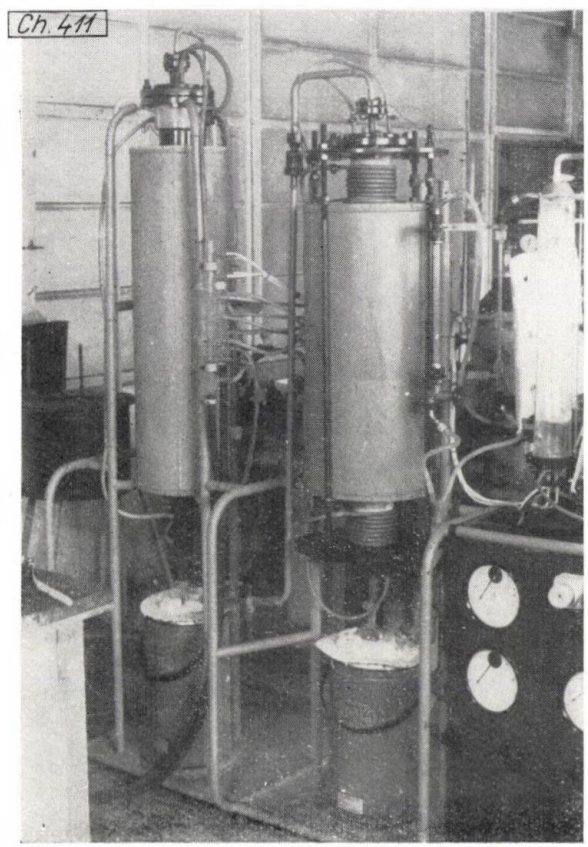
În cercetările efectuate de noi s-a folosit H_2 industrial comprimat la 125 at în butelii, provenind din industria sodei.

Purificarea hidrogenului se face în felul următor:

H_2 din butelia *1* (fig. 7) se destinde pînă la 0,2—0,5 at, intră în desprăfuitorul *2* cu bile de sticlă unse cu ulei de silicon, barbotorul *3* cu $KMnO_4$ pentru oxidarea și reținerea substanțelor organice și reducătoare (AsH_3, SbH_3, PH_3), prin barbotorul *4* cu NaOH pentru reținerea CO_2, uscătorul *5* cu $CaCl_2$, purificatorul de oxigen *6*, care conține granule de cupru depuse pe diatomită și azbest paladiat, o capcană *7* cu cărbune activ sau silicagel răcită cu CO_2 în acetonă, apoi purificatorul de azot *8*, care conține șpan de magneziu cu CaO 1:1, o capcană cu cărbune activ *7* răcită cu azot lichid, o coloană cu bile de sticlă unse cu ulei de silicon, iar de aici hidrogenul se ramifică și trece prin două rotametre, unul la diluare și altul la antrenarea triclorsilanului.

Purificatorul astfel construit poate asigura un debit de H_2 pur de 1 000 l/h. Conținutul de oxigen al hidrogenului astfel obținut este sub $2\cdot10^{-3}$% vol., adică sub limita metodei colorimetrice folosite.

Fig. 4. Purificator de hidrogen.



C. Obținerea barelor de siliciu

Prima încercare de obținere a siliciului din triclorsilan și hidrogen pe filament cald a fost făcută de Siemens [28].

Bieberschick [29] trece un amestec de triclorsilan și hidrogen printr-un tub de cuarț la 950°C și obține un randament ridicat în siliciu față de reducerea $SiCl_4-H_2$ și SiF_4-H_2 în aceleași condiții.

Wilson [5] menționează procedeul Siemens-Halske, descris de Spenke [30], care constă în reducerea triclorsilanului cu H_2 pe o bară de siliciu încălzită la 1 000—1 100°C. După patentul [32] se obține siliciu prin aceeași metodă, reducerea avînd loc într-o descărcare electrică între două bare de siliciu, una constituind un suport pentru siliciu topit, cealaltă o bară care crește cu timpul și este scoasă din topitură.

Van der Linden și colaboratorii [19] folosesc un amestec de $HSiCl_3-H_2$, care se trece peste o sîrmă de tantal cu diametrul de 2 mm în formă de U, încălzită la 1 100°C, și obțin bare cu diametrul de 12—15 mm și lungimea de 500 mm. Ei determină raportul molar cel mai avantajos $H_2/HSiCl_3 = 50/1$, pentru care obțin un randament de descompunere de 45—50%.

După van der Linden, reacția pare a fi o disproporționare în diluant, și nu o reducere conform reacției:

$$2\,HSiCl_3 \rightarrow Si + SiCl_4 + 2HCl.$$

Alikberov și Sklover [18] introduc amestecul de $HSiCl_3$ prin două tuburi de cuarț coaxiale la 1 000°C și obțin bucăți de siliciu depuse pe tubul de cuarț.

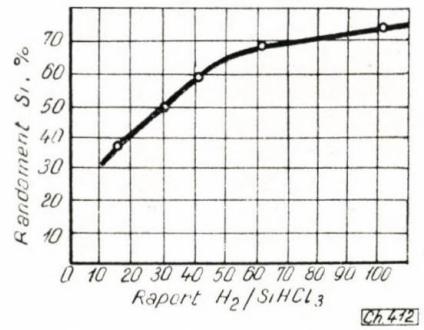


Fig. 5. Dependența randamentului în siliciu de raportul molar $H_2/HSiCl_3$ la temperatura de 1 050°C.

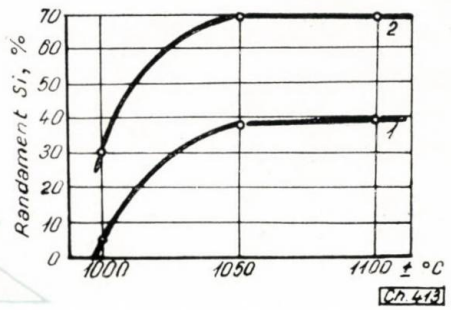


Fig. 6. Influența temperaturii asupra randamentului în siliciu. Raport molar:
1 — $H_2/HSiCl_3 = 15$; *2* — $H_2/HSiCl_3 = 60$.

Studiind influența raportului molar $H_2/HSiCl_3$ și influența temperaturii asupra randamentului în Si (fig. 5 și 6), A l i k b e r o v stabilește că cel mai bun raport este de 60—70, pentru care se obține un randament de siliciu de 70—75% la temperatura optimă, de 1 050—1 100°C.

Folosind acest procedeu, s-au obținut pe șarje de siliciu policristalin de 900 g, în decurs de 85 ore, cu un randament de 50% și debit de hidrogen 2 000 l/h, monocristalele trase din topitură cu o rezistivitate de 60—80 ohmcm.

E. W i e k e [20] a studiat cinetica reacției de reducere a $HSiCl_3—H_2$ la temperatura de topire a siliciului folosind un nucleu de siliciu suspendat, care este încălzit pînă la topire și spălat de amestecul de reacție. Siliciul obținut după purificarea fizică a indicat rezistivitatea de 1 000 ohmcm.

E. S p e n k e elimină cuarțul cu suport de depunere a siliciului, efectuînd descompunerea pe filament de siliciu, și obține bare de siliciu care se supun procesului de purificare zonară, cu rezistivități de 1 000 ohmcm. Principala impuritate în acest procedeu este borul, care nu se îndepărtează prin purificare zonară.

A. T h e u r e r a obținut bare de siliciu de mare rezistivitate prin reducerea $SiCl_4$ cu H_2 pe fir de tantal (metoda van Arkel) [21].

Obținerea siliciului în formă de bare în faza de preparare prezintă un mare avantaj față de obținerea siliciului în formă de bucăți sau granule. Bucățile de siliciu policristalin trebuie topite în creuzet și trase în monocristale din topitură. Siliciul topit este un element foarte reactiv și reacționează cu materialul creuzetului. Astfel, monocristalele de siliciu se impurifică din creuzet. Întrucît barele de siliciu policristaline se pot supune direct topirii zonare, obținerea monocristalului dintr-o bară se face fără nici un fel de impurificare.

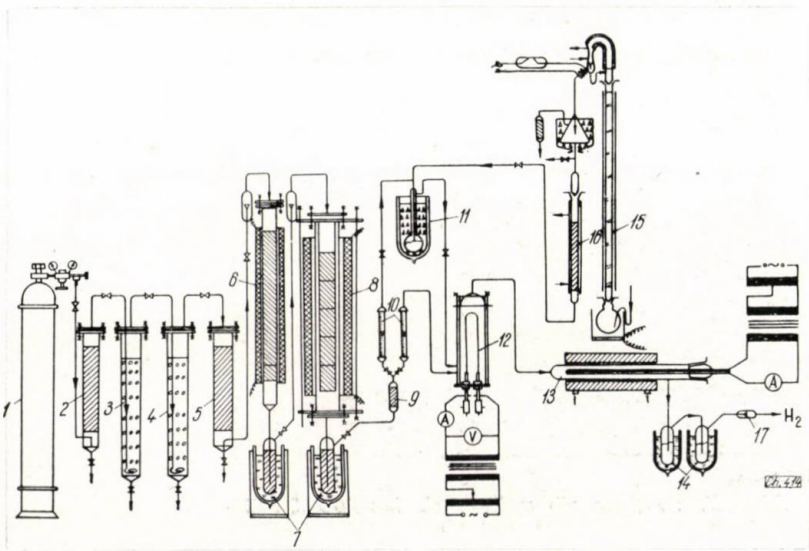
Cercetările recente se axează pe obținerea directă a barelor monocristaline chiar în faza de preparare, sau pe obținerea plăcuțelor monocristaline care se folosesc direct în procesul de aliere și difuzie (în dispozitive).

Rezultate experimentale

S-a studiat reducerea triclorsilanului cu hidrogen în scopul exclusiv de a obține bare policristaline care pot fi introduse direct în procesul de purificare zonară, procedeul zonei flotante. S-a elaborat un procedeu de obținere a barelor de siliciu depuse pe filamente de tantal de construcție specială. Folosirea acestor filamente aduce o simplificare esențială la îndepărtarea tantalului din bară, prin dizolvare în acid fluorhidric, față de procedeele folosite în literatura de specialitate, care utilizează sîrma de tantal și tăierea barelor pe toată lungimea pentru îndepărtarea tantalului, sau un timp foarte îndelungat de dizolvare. Aparatura folosită este arătată în figura 7.

Celula de reacție *12* (fig. 8) constă dintr-un platan de oțel cu diametrul de 120 mm și dintr-un clopot cilindric de cuarț cu lungimea de 500 mm și diametrul

Fig. 7. Instalație de purificare a hidrogenului și obținere a barelor de siliciu.



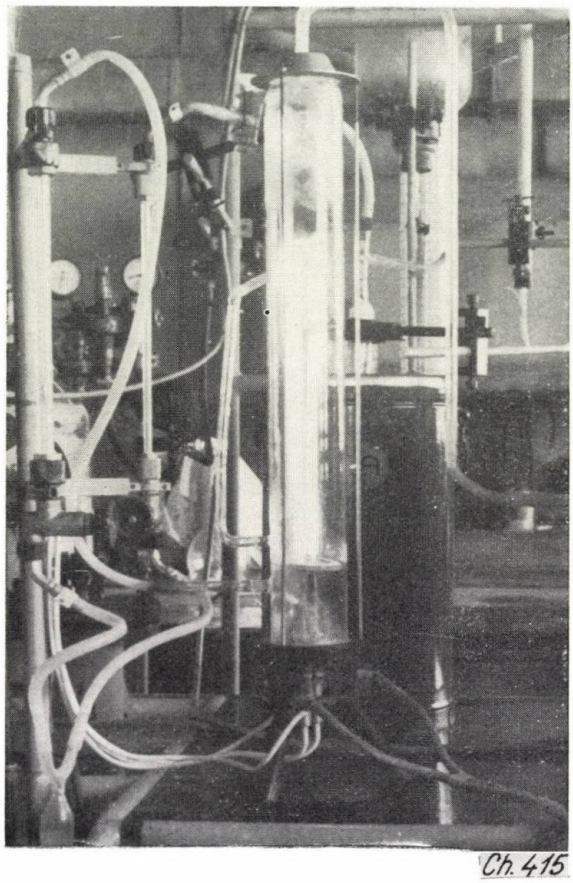


Fig. 8. Aspectul celulei de reacție.

de 80 sau 100 mm, presat pe garnitură de cauciuc, pe platan, cu ajutorul a trei tiranți.

Platanul este acoperit cu o foaie de tantal cu grosimea de 0,1 mm și este străbătut de doi electrozi de oțel inoxidabil cu diametrul de 10 mm, răciți cu apă, având capete de molibden cu lungimea de 25 și diametrul de 10 mm, în care se prinde filamentul de tantal.

Filamentul de tantal se susține cu ajutorul unei baghete de cuarț, fixată pe unul dintre electrozi. Deasupra electrozilor se află o placă de cuarț cu diametrul de 70×10 mm, cu trei orificii, prin care trec filamentul de tantal și bagheta de susținere.

Hidrogenul care iese printr-unul dintre rotametre, cu un debit de 60—70 l/h, antrenează prin barbotare vapori de triclorsilan (aflat la 0°C în vasul *11*) și pătrunde în celula *12* deasupra plăcii de cuarț. Hidrogenul care trece prin celălat rotametru, cu un debit de 700—900 l/h, pătrunde în celula *12* sub placa de cuarț și servește ca diluant.

Raportul molar $H_2/HSiCl_3$ folosit este de 60, pentru care la temperatura de 1 150°C s-a obținut un randament de 47%, cu o productivitate de 8 g Si/h.

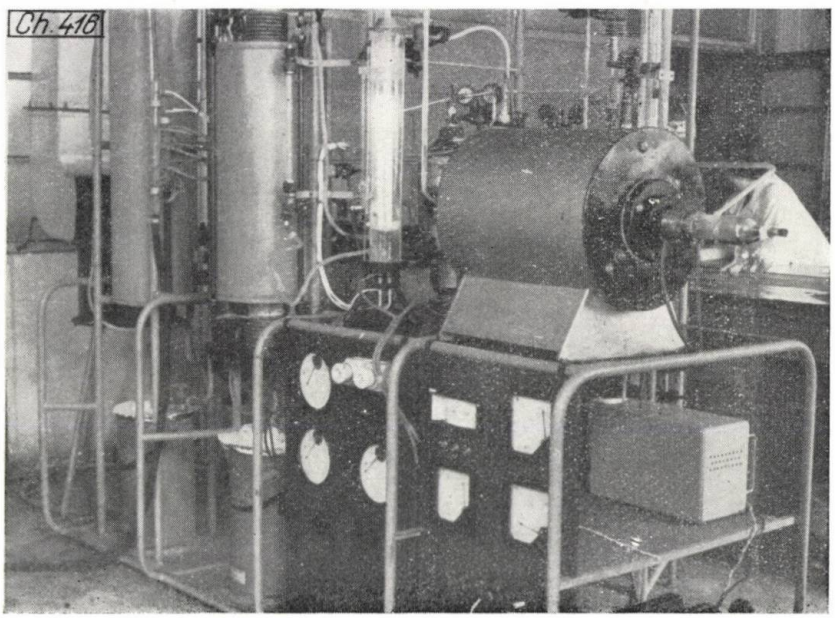
Pe filamentul de tantal are loc reacția de reducere a triclorsilanului la siliciu și se depune un strat de siliciu, care se îngroașă în decursul reacției la diametre de 8—14 mm, în funcție de timpul de reacție. În cursul depunerii, curentul de încălzire a filamentului variază de la 50 la 120 A, iar tensiunea — de la 35 la 50 V.

În aceste condiții, în decurs de 12—20 ore de reacție se obțin bare de siliciu cu diametrul de 8—14 mm și cu lungimea de 300—400 mm (fig. 10).

La un debit total dat de hidrogen (820 l), creșterea debitului de hidrogen la antrenarea triclorsilanului în celula de reacție duce la mărirea productivității, dar și la scăderea randamentului în siliciu (fig. 11).

Barele de siliciu obținute se introduc într-un tub vertical de polietilenă cu HF 40% pentru îndepărtarea inimii de tantal suport. Se decapează ușor cu soluție fierbinte de NaOH spectral pur orificiul interior (pentru îndepărtarea tantalului), se spală în continuare cu multă apă distilată și bidistilată în aparatură de cuarț. Se usucă la vid și se supune extracției cu tetraclorură de carbon spectral pură, într-un soxlet de cuarț.

Fig. 9. Aspectul instalației de obținere a barelor de siliciu.



Barele astfel spălate și uscate se introduc în instalația de purificare zonară — procedeul zonei flotante — unde după densificare și zonare se obțin monocristale. Menționăm că toate șarjele de siliciu obținute (policristaline) au fost de tip *n*, iar după zonare au devenit de tip *p*, ceea ce implică prezența elementelor donoare (P, As, Sb), care pleacă ușor la zonare. Prezența acestor elemente provine, probabil, din hidrogen, care nu a putut fi suficient de sever purificat.

În tabela 3 se dau rezultatele experiențelor efectuate.

Rezistivitatea maximă obținută de noi a fost de 350 ohmcm pe

Tabela 3

Experiența numărul	Timp, h	Siliciu obținut			Randament siliciu, %	Productivitatea Si, g/h	Temperatura de descompunere, t, °C	Analiza calitativă spectrală, 10^{-3}–10^{-4}	Rezistivitatea pe monocristale, ohmcm
		g	diametru, mm	lungime, mm					
1	3	20	—	—	—	6,7	1 150	Al, Cu	—
2	8	60	—	—	—	—	—	Al, Cu	220–60
3	11	85	7–8	—	33	5,8	—	Cu	20–50
4	12	90	8–9	—	39	7,10	—	Fe, Cu	300–60
5	19	115	11	320	35	—	1 150	Mg	200–50
6	13	85	8–10	300	34	—	1 100	Al, Mg	350–60
7	14,5	85	8–10	320	42	—	—	Cu	185–75
8	8,5	50	—	380	—	—	—	spectral pur	—
9	3	24	—	370	38	—	1 080	spectral pur	—
10	20	161	10–15	370	47	8	1 150	—	—
11	16	170	10–14	380	37	10,6	1 125	Cu	—
12	14	120	11–14	320	42	8,6	1 175	spectral pur	—

porțiuni monocristaline și de 50–100 ohmcm pe monocristalul întreg. În figurile 12, 13 și 14 sînt date variațiile rezistivității cu lungimea după patru treceri ale zonei flotante.

Din forma curbelor rezistivitate-lungime rezultă că distribuția impurităților de tip p și tip n nu este uniformă pe lungimea barelor de siliciu înainte de purificarea prin topire zonară. Presupunem că impuritatea principală de tip p este borul, iar impuritatea principală de tip n este fosforul.

S-a constatat că concentrația borului crește de la bază la vîrful barei, pe cînd concentrația fosforului scade de la bază spre vîrful barei. Această distribuție neuniformă a impurităților donoare și acceptoare de bor și fosfor se poate interpreta în lumina calculelor termodinamice și cinetice.

Dintr-o cantitate de siliciu policristalin preparată s-au tras cîteva monocristale prin metoda creșterii din creuzet (Cziochvalski) (fig. 15), obținîndu-se

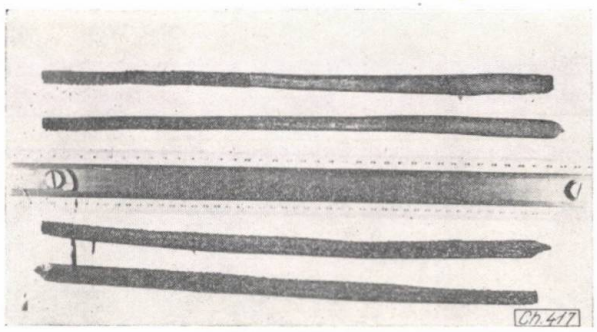
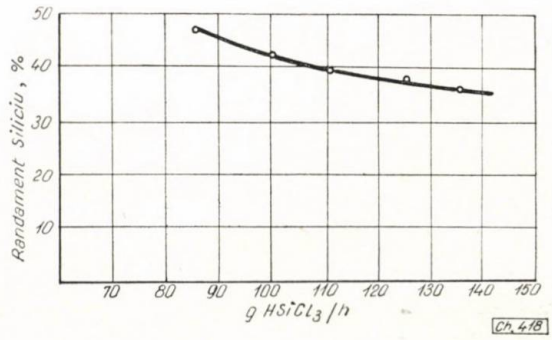


Fig. 10. Bare de siliciu.

Fig. 11. Dependența randamentului de siliciu de debitul de antrenare a triclorsilanului; H_2 total: 820 l; temperatura: 1 150°C.



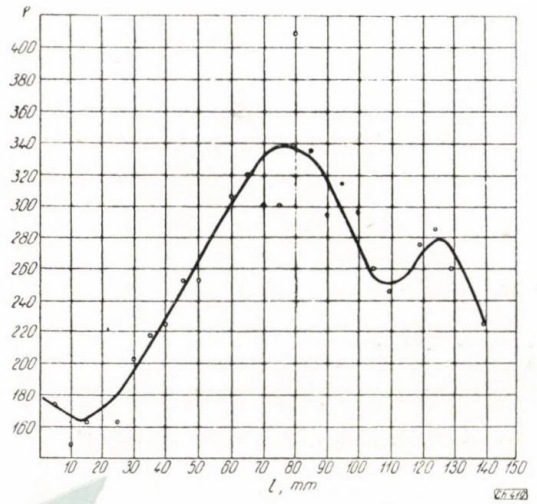
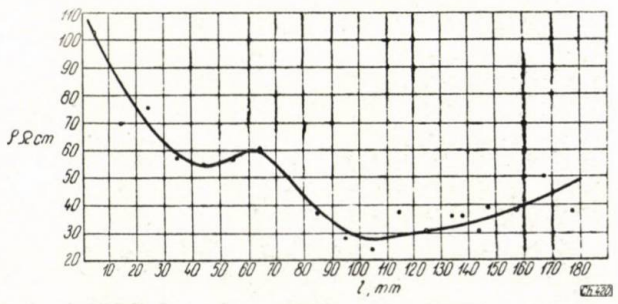


Fig. 12.

Fig. 13.



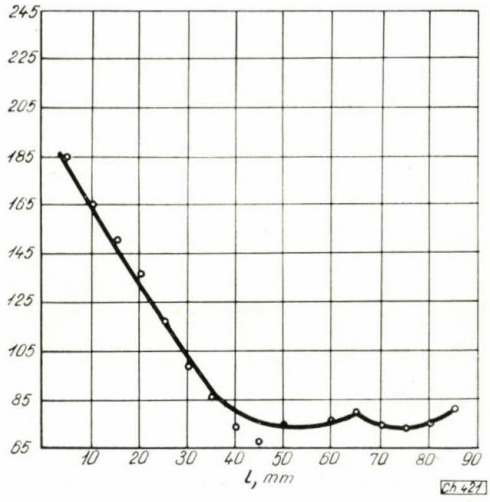


Fig. 14.

monocristale cu rezistivitatea 15—150 ohmcm și o durată de viață de 20—100 μs.

Concluzii

Din cercetările efectuate rezultă că s-a stabilit un procedeu de obținere a barelor de siliciu cu diametrul de 8—15 mm și lungimea de 200—400 mm, cu rezistivități de 350—50 ohmcm. Acest procedeu permite

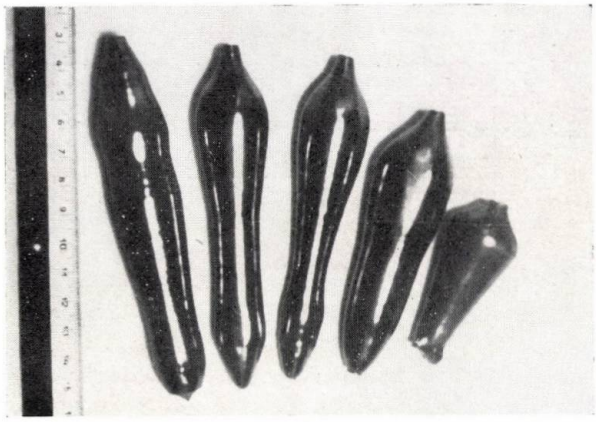


Fig. 15. Monocristale trase din creuzet.

și obținerea granulelor de siliciu în cazul cînd se folosesc ca suport de depunere tuburi de cuarț. În acest caz, materialul trebuie tras din creuzet pentru obținerea monocristalelor.

Rezistivitatea siliciului obținut nu reprezintă limita superioară a metodei, ea putînd fi îmbunătățită prin purificarea triclorsilanului și hidrogenului în condiții mai severe.

Calitatea monocristalelor din siliciu obținute corespunde fabricației diodelor, tranzistoarelor și redresoarelor de mică putere.

Bibliografie

1. Kant, A., Coli, P. și Thompson, H. În: Analytical Chemistry nr. 12, dec. 1956, p. 168—171.
2. Lyon, N., Olson, K. și Lewis, E. În: Electrochem. Soc. **96**, 1949, p. 359.
3. Melnikov, N. În: J. Neorg. Him. **2**, 1957, p. 333.
4. Pokrovski, I. E., Kleşcevnikova, S. I. și Rumeanţeva, E. I. În: F.T.T., 1959, nr. 1, p. 999.
5. Wilson, J. M. Progress in Semiconductors. Ed. Heywood Co. Ltd., London, 1958.
6. Wilson, J. M. În: Research **3**, nr. 3, martie 1959, p. 91—96.
7. Inozenţeva, I. A. Voprosî Metalurghii Fiziki Poluprovodnikov. Ed. Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1957.
8. * * * În: Chemical Age, 28 mai 1960, p. 874.
9. Siemens, H. (Wieberg E.) Germ. P. S. 36032 VI 48 b, 1953.
10. Siemens, A. Fr. P. 1125207, 1956.
11. Buff, A. și Wöhler, E. În: Liebigs Annalen **104**, 1857, p. 94.
12. Combes, L. În: Compt. Rend. **122**, 1896, p. 531.
13. Gattermann, K., Ber., **22**, 1898, p. 190.
14. Kraus, Ch. și Welson, K. În: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1934, p. 195.
15. Withmore, F. C. și Pietsusza-Sommer, E. V. În: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 2 108.
16. Adrianov, K. A., Golbutov, S. A. și Trofimova, I. V. În: J.P.H. **32**, 1959, p. 1 620.
17. Nicolau, Fl. și Mozes, Gh. În: Rev. Chim. **11**, nr. 8, august 1960, p. 468.
18. Alikberov, S. S. și Sklover, L. P. În: J.N.H. **5**, nr. 3, martie 1960, p. 513.
19. Van der Linden, P. C. și De Joge, J. În: Receil **78**, 1959, p. 962.
20. Wieke, E. și Seidel, W. În: Chem. Eng. Techn. **32**, 1960, p. 51.
21. Theurer, A. C. În: J. Electrochem. Soc. **107**, 1960, p. 29.
22. Rosenberger, G. Patent R.F.G., 955415, 1957.
23. Neumann, A. În: Ber. **47**, 1914, p. 247.
24. * * * În: Chem. Eng. **66**, nr. 16, 1959, p. 60.
25. Rosset, A. Y. În: IEC, **52**, 1960, p. 525.
26. Hiby, J. W. În: Brit. Chem. Eng. **3**, 1960, p. 158.
27. Mayer, F. R., Ronge, G. În: Angw. Chem. **52**, 1939, p. 637.
28. Siemens, H. Germ. P. 302305, 1915.
29. Bieberschick, E. În: FIAT Final Report 789, 1946.
30. Spenke, E. Halbreiten Phosphore, Braunschweig, Vieweg, 1958.
31. Alikberov, S. S. și Sklover, L. În: J. fiz. chim. **34**, 1960, p. 935.
32. * * * Brit. Pat. 795191, 19.

Lucrarea a intrat în redacție la 30.12.1961.

Tehnica aglomerării sub presiune și influența tehnico-economică asupra tehnologiei de obținere a zincului și plumbului

I. Vișa și Al. Isopescu

Tehnica aglomerării a avut în cei peste 60 de ani de existență o mare dezvoltare, pornind de la primele oale de aglomerare în curent ascendent de aer, ale lui Hungtington și Heberlein, și de la cuptoarele basculante ale lui Job.

Urmărindu-se eliminarea inconvenientelor acestui procedeu primitiv, și în special munca manuală, datorită discontinuității metodei de lucru și necesității sfărîmării manuale a aglomeratului, s-a căutat elaborarea unui procedeu de funcționare continuă care să permită realizarea unor instalații de mare productivitate.

Astfel, după multe încercări, Dwight și Lloyd au reușit să înlocuiască grătarele fixe printr-o bandă continuă cu grătar rulant, elaborînd procedeul de aglomerare sub aspirație, care a găsit o largă aplicare industrială atît pentru prăjirea aglomerantă a concentratelor de plumb și a celor de zinc, cît și pentru aglomerarea minereurilor de fier de granulație fină.

În decursul timpului, și mai ales după cel de-al doilea război mondial, tehnica aglomerării s-a dezvoltat în continuare cu privire la proces, dar mai ales la utilaje, aducîndu-se îmbunătățiri serioase parametrilor de funcționare și performanțelor instalațiilor.

Aceste perfecționări tehnice se referă în principal la:

— răcirea aglomeratului;

— apariția desprăfuitoarelor de la sertarele de aspirație;

— aglomerarea în două straturi;

— peletizarea etc.

În domeniul prăjirii cu aglomerare, perfecționările aduse au avut ca obiective: obținerea unor capacități mai mari pe unitatea de suprafață a instalației și realizarea unor randamente ridicate de sulf prăjit.

Pentru atingerea primului obiectiv s-a urmărit în primul rînd prepararea convenabilă a șarjei utilizîndu-se în prezent, pe scară largă, instalații de peletizare, respectiv de granulare.

În vederea creșterii economicității instalațiilor de prăjire aglomerantă cît și pentru evitarea vicierii atmosferei prin gazele de SO_2 produse în timpul prăjirii, acestea sînt utilizate la fabricarea acidului sulfuric. Pentru a putea exploata însă instalațiile de acid sulfuric cu cheltuieli cît mai reduse este necesar ca gazele cu SO_2 de la aglomerare să fie cît mai concentrate, iar randamentul de ardere a sulfului să fie cît mai ridicat.

Ambele cerințe se realizează prin sisteme de recirculare a gazelor. Schematic, acest sistem este arătat în figura 1. Prin acest sistem de lucru, gazele

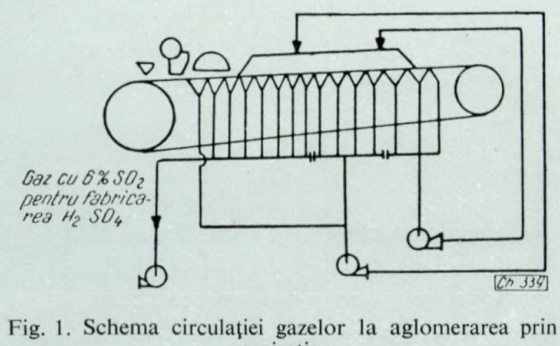


Fig. 1. Schema circulației gazelor la aglomerarea prin aspirație.

sărace din ultimele sertare ale benzii sînt readuse în primele sertare, unde servesc ca aer de prăjire, conținînd încă suficient oxigen. Prin recircularea simplă sau repetată a gazelor de prăjire se ajunge ca în final toate gazele să aibă circa 6% SO_2, concentrație optimă pentru fabricarea acidului sulfuric, iar extracția sulfului să atingă 95% față de sulful ars, inclusiv pierderile de la instalațiile de contact.

Tehnica de aglomerare sub presiune

Se știe că în condițiile prăjirii aglomerante a concentratelor plumboase se formează, alături de SO_2, și o mică cantitate de SO_3, care are drept urmare formarea într-o anumită măsură a $PbSO_4$. În consecință, în zona de reacție vor fi prezenți următorii compuși de plumb: PbS, PbO și $PbSO_4$, care însă reacționează împreună, dînd naștere la plumb metalic:

$$PbS + 2PbO \rightarrow 3Pb + SO_2$$
$$PbS + PbSO_4 \rightarrow 2Pb + SO_2$$

Prezența plumbului metalic este cu atît mai pronunțată cu cît conținutul de plumb și temperatura sînt mai mari. Ca atare, la prăjirea aglomerantă a concentratelor de plumb se obține un material foarte tare, care în parte este îmbibat cu plumb topit.

În cazul aglomerării sub aspirație, fazele lichide determină o astupare a porilor și deci o reducere a permeabilității la gaze a șarjei.

În urma fenomenelor de topire care intervin, se produc canale prin care aerul trece fără ca să fie utilizat ca oxidant. Toate acestea fac ca, la aglomerarea sub aspirație, permeabilitatea la gaze a șarjei să fie foarte variabilă, ceea ce provoacă dificultăți la recircularea gazelor, iar obținerea de gaze cu peste 4% SO_2 să fie foarte greu realizabilă.

În afară de aceste neajunsuri, plumbul lichid care se formează se scurge adesea prin materialul de aglomerat, ajungînd pînă la grătar sau chiar pînă în sertarele de aer. Detașarea materialului de pe grătare și îndepărtarea plumbului metalic din sertare provoacă dificultăți mari în exploatare.

În cazul procedeului de obținere a plumbului din concentrate foarte bogate fără adaosuri de fondanți, în cuptor rotativ scurt — așa-numita «topire cu reacție» în faza de prăjire aglomerantă — dificultățile arătate se accentuează foarte mult.

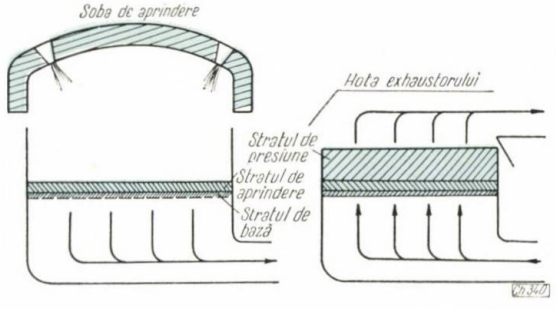


Fig. 2 și 3. Aglomerarea sub presiune.

Plumbul metalic ce se formează prin reacțiile indicate este în proporții mari, aglomeratul conținînd 20—40% plumb metalic.

Încercările făcute au arătat că metoda de aglomerare prin aspirație nu se pretează pentru prăjirea aglomerantă a unor asemenea concentrate bogate în plumb, datorită, pe de o parte, faptului că plumbul format se scurge prin stratul de material ajungînd pînă în sertare, iar pe de altă parte faptului că plumbul rezultat în straturile superioare se solidifică atunci cînd ajunge în straturile inferioare, încă neprăjite, ale șarjei, astupîndu-i porii, ceea ce împiedică trecerea gazelor și duce în final la oprirea procesului.

Împiedicarea formării plumbului în procesul aglomerării nu este posibilă, și de altfel nici nu este de dorit, din punct de vedere metalurgic, avîndu-se în vedere prelucrarea mai departe a aglomeratului.

În principiu procedeul decurge în modul următor:

Pe grătar se așază mai întîi un strat de bază din granule mari de aglomerat-retur, pe care se aplică un strat subțire de amestec de șarjă, denumit *strat de aprindere*. Acestui strat i se dă foc prin aspirarea aerului de sus în jos, cu un cuptor de aprindere, la fel ca și în cazul aglomerării prin aspirație. După ce trece prin această zonă se șarjează partea principală din amestecul de aglomerare, formîndu-se stratul denumit *strat superior de presiune*. Din acest moment, aerul circulă în sens invers, fiind insuflat în stratul de material de jos în sus, prin grătar (fig. 2 și 3).

Stratul de presiune se aprinde în contact cu stratul inferior incandescent. Cu ajutorul unui exhaustor, gazele care ajung la suprafața stratului de aglomerare sînt aspirate printr-o hotă dispusă deasupra benzii de aglomerare.

Se punea deci problema găsirii unei metode de lucru care să împiedice scurgerea plumbului metalic prin stratul de șarjă ceea ce era condiționat de existența unei temperaturi a straturilor inferioare de material mai scăzută decît aceea de topire a plumbului.

Acest lucru se poate realiza numai dacă curentul de gaze trece prin șarjă de jos în sus, fapt care a dus la dezvoltarea unei noi metode de aglomerare în curent ascendent, și anume la *aglomerarea sub presiune*.

După încercări experimentale, care au dat rezultate bune, s-a trecut la construcția primei benzi de aglomerare sub presiune, de 90 m^2 suprafață, care funcționează din anul 1955.

În același timp, o dată cu dezvoltarea unui nou procedeu pirometalurgic de extracție a zincului și plumbului în furnal cu cuvă, s-a văzut că este necesar să se îmbunătățească calitatea fizică a aglomeratului produs pe benzile prin aspirație, astfel încît să fie cît mai lipsit de praf și suficient de rezistent ca să împiedice fărîmițarea lui în timpul manipulării la șarjarea în furnal, și chiar în interiorul furnalului, în timpul deplasării sale de sus în jos.

La uzina la care s-a pus la punct acest procedeu pe benzile de aglomerare care lucrau prin aspirație (de cîte 40 m^2 suprafață utilă), pe măsură ce în amestecul de concentrate prelucrate s-a mărit conținutul de plumb, proprietățile fizice ale aglomeratului s-au îmbunătățit, însă s-a obținut foarte greu un aglomerat

de zinc și plumb de calitate uniformă, mai ales din cauza dificultăților întîmpinate cu grătarele benzii. Aceste greutăți provocate de lipiturile de plumb s-au accentuat în cazul funcționării instalației pentru aglomerarea plumbo-zincoaselor, datorită temperaturilor mai mari care intervin la aglomerarea acestor concentrate.

Nici modificările făcute în construcția grătarelor, în sensul măririi rezistenței lor, n-au dus la o funcționare corespunzătoare a benzii de aglomerare.

Singura soluție găsită pentru rezolvarea problemei a fost trecerea la aglomerarea sub presiune, în care scop una dintre benzi a fost modificată, dînd rezultate perfect satisfăcătoare.

În asemenea condiții a fost posibil să se aglomereze concentratele mixte de zinc-plumb, obținîndu-se un produs autofondant cu proprietăți fizice și chimice corespunzătoare. Între aceste proprietăți pozitive se menționează și conținutul redus de sulf (0,8—1,5%) al aglomeratului obținut, precum și o mare porozitate — cu tot conținutul ridicat de plumb al acestuia.

Instalația s-a dovedit corespunzătoare atît pentru aglomerarea amestecurilor de concentrate de zinc cu concentrate de plumb și a concentratelor mixte de zinc-plumb, cît și pentru aglomerarea materialelor fără conținut de sulf (diverse prafuri volatile și oxizi de zinc și plumb de la Wältz sau Füming etc.), la care drept combustibil s-a folosit cocsul.

Conținutul de metale pentru unele dintre aglomeratele produse pe bandă — sub presiune și prelucrate în furnal — este următorul:

Aglomeratul	*Zinc*, %	*Flumb*, %
A	28	28
B	45	12
C	50	5
D	17	23
E	12	38

Mărimea benzii de aglomerare și a instalației aferente de acid sulfuric corespunzătoare alimentării cu aglomerat a unui furnal standard (de 95,5 t carbon capacitate de ardere pe zi) depinde în primul rînd de natura materiilor prime.

Conținutul de sulf în materiile prime alimentate pe banda de aglomerare sub presiune poate varia — pentru un furnal standard — între 5 500 și 28 500 t anual, și ca atare și producția anuală de acid sulfuric va varia între 15 000 și 78 000 t, în funcție de natura materiilor prime utilizate.

Avantajele pe care le prezintă, în cazul concentratelor de plumb, aglomerarea sub presiune față de aglomerarea obișnuită prin aspirație sînt următoarele:

— productivitatea mai mare a instalației;
— conținutul mai mare de SO_2 în gazele bogate;
— cheltuieli mai mici de exploatare.

O serie de încercări comparative de aglomerare prin aspirație și sub presiune efectuate cu un amestec normal de concentrate de plumb și aglomerat-retur (în proporție de 1:1), pe o instalație experimentală, au arătat avantajele procedeului de aglomerare sub presiune.

Amestecul șarjat cu un conținut de circa 6% sulf a dat un aglomerat cu circa 0,5% S (sub formă de sulfură) și 40% plumb.

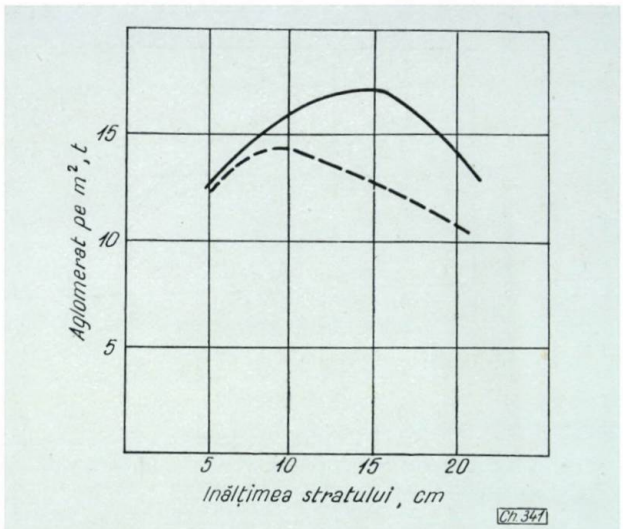


Fig. 4. Productivitatea pe m² funcție de grosimea stratului: — aglomerarea sub presiune; - - - aglomerarea prin aspirație.

Rezultatele acestor încercări sînt arătate în figurile 4 și 5.

Astfel, în figura 4 se arată variația indicatorului de productivitate de aglomerare funcție de grosimea stratului. La grosimi de strat de 5—6 cm se obțin cam aceleași productivități, atît prin aspirație cît și sub presiune.

La grosimi de strat mai mari, productivitatea scade în cazul aglomerării prin aspirație, în timp ce în cazul aglomerării sub presiune ea crește pînă la o grosime de strat de circa 15 cm. Explicația este că la aglomerarea prin aspirație permeabilitatea la gaze se reduce, și acest efect este deosebit de pronunțat în cazul straturilor groase.

De aici rezultă că aglomerarea sub presiune permite realizarea unor productivități mai mari.

În figura 5 se arată variația productivității funcție de suprapresiune, respectiv depresiunea din sertare.

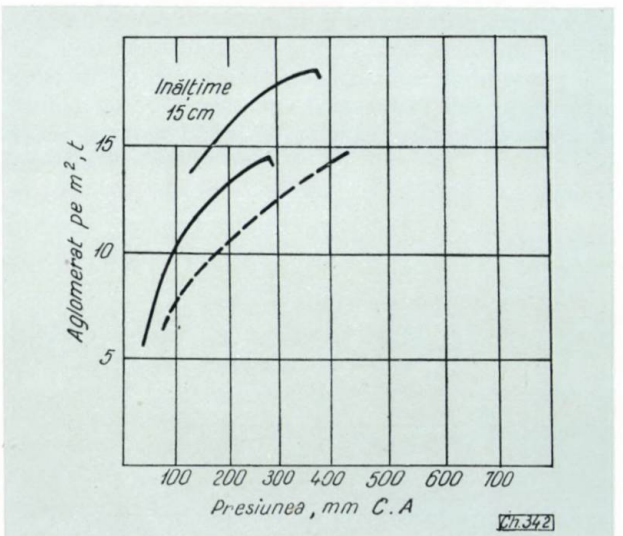


Fig. 5. Productivitatea funcție de presiunea din sertarele de aer:
— aglomerarea sub presiune; ---- aglomerarea prin aspirație.

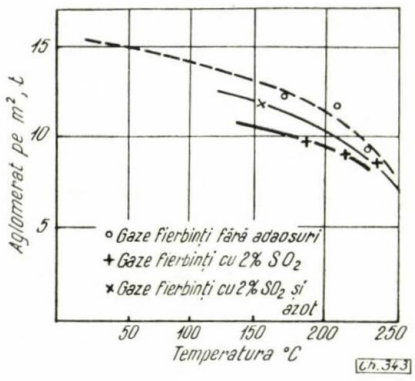


Fig. 6. Aglomerarea sub presiune. Productivitatea funcție de temperatura și compoziția gazelor suflate.

Se vede că la aceleași diferențe de presiuni, productivitatea este mai mare în cazul aglomerării sub presiune. Se menționează însă că, în cazul aglomerării sub presiune, presiunea maximă este teoretic limitată de greutatea materialului de pe grătar. Această limită însă nu se poate atinge întrucît, datorită neomogenității amestecului, se produc străpungeri.

Productivitatea maximă pentru aglomerarea prin aspirație se realizează la o depresiune de 500 mm C.A., după care nu se mai înregistrează vreo creștere, avîndu-se în vedere că tasarea stratului determină o rezistență sporită.

Se mai remarcă că productivitatea maximă realizabilă la aglomerarea prin aspirație poate fi obținută, în cazul aglomerării sub presiune, la numai circa 200 mm C.A., ceea ce duce la un consum mai mic de energie electrică, necesară ventilatoarelor, respectiv o reducere cu 20% a consumului de energie raportat la m^2 suprafață de grătar.

Avantajele recirculării gazelor se cunosc de la aglomerarea prin aspirație, în special, a concentratelor de zinc. În cursul încercărilor experimentale s-au studiat și condițiile aplicării recirculării gazelor în cazul aglomerării sub presiune a concentratelor de plumb. În cazul recirculării gazelor, în prima parte a benzii sub presiune, prăjirea nu se face cu aer, ci cu gaze fierbinți conținînd SO_2 de la ultimele sertare. Se

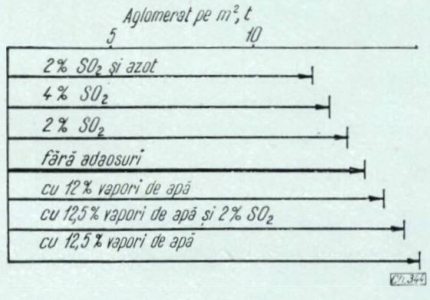


Fig. 7. Aglomerarea sub presiune. Productivitatea funcție de compoziția gazelor suflate cu temperatura de 150–170°C.

știe că productivitatea instalației este determinată în esență de cantitatea de oxigen care trece prin patul de aglomerare, care la rîndul ei depinde atît de permeabilitatea la aer a stratului de aglomerare cît și de temperatură. Deoarece gazele fierbinți conțin și SO_2, rezultă o altă reducere a conținutului de oxigen din aceste gaze. Cu toate acestea, se știe că la prăjirea aglomerantă prin aspirație a concentratelor de zinc nu se produce o reducere a productivității, deoarece viteza de reacție crește ca urmare a creșterii temperaturii.

În cazul aglomerării sub presiune a concentratelor de plumb cu recircularea gazelor, însă, lucrurile nu se petrec la fel. În figurile 6 și 7 se arată variația productivității instalației funcție de compoziția gazelor insuflate în sertare și de temperatura acestora.

Din figurile 6 și 7 se constată că, pe măsura creșterii temperaturii, productivitatea scade. Adaosul de SO_2 în aceste gaze determină o scădere și mai mare, care însă este mică în comparație cu aceea provocată de creșterea temperaturii.

Explicația acestor fenomene este următoarea:

În cazul prăjirii aglomerante a concentratelor de plumb, spre deosebire de cele zincoase, o dată cu creșterea temperaturii viteza de reacție nu poate crește, deoarece se produce un efect pronunțat de

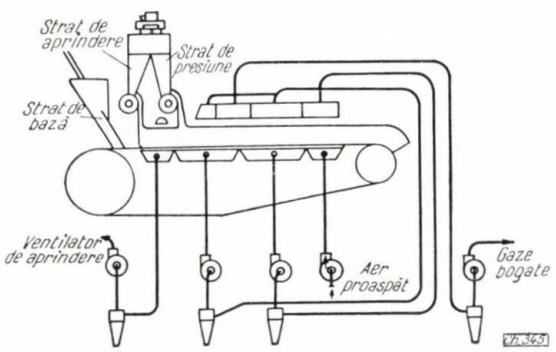


Fig. 8. Schema unei instalații de aglomerare sub presiune cu recircularea gazelor.

topire, care reduce suprafața de contact dintre gaze și materialul solid. Cu cît temperatura gazelor este mai mare, cu atît aglomeratul devine mai tare și mai compact, iar permeabilitatea la gaze este mai mică.

Această reducere de productivitate a putut fi parțial compensată prin adaos de vapori de apă. Datorită căldurii lor specifice mari, vaporii de apă realizează o răcire a patului de aglomerare reducînd astfel procesul de topire a plumbului metalic. Un efect pozitiv pentru creșterea productivității îl are depozitarea timp de cîteva ore a amestecului de aglomerare, timp în care apa adăugată în șarjă poate pătrunde pînă în centrul granulelor.

Practic însă adaosul de vapori de apă în gaze nu poate fi folosit deoarece prin aceasta se ridică considerabil punctul de rouă al gazelor de evacuare, ceea ce ar provoca condensări și deci coroziuni pe conducte.

Din cele arătate rezultă că, la aglomerarea sub presiune a concentratelor de plumb cu recircularea gazelor, productivitatea instalațiilor este mai mică, astfel că pentru o anumită capacitate totală prescrisă, suprafața benzii trebuie să fie mai mare.

O capacitate maximă de aglomerare se obține la o presiune a aerului de 300—400 mm C.A., la o umiditate a șarjei de 4% și la o grosime a stratului de 15 cm.

Schema unei astfel de instalații pentru aglomerarea plumboaselor, cu recircularea gazelor, este arătată în figura 8.

Instalația este astfel proiectată, încît în atmosferă nu scapă gaze. Aerul proaspăt se introduce în ultimele sertare de aer ale benzii. Gazele care ies din stratul de material aglomerat în dreptul acestor sertare sînt aspirate de un al doilea exhaustor și refulate în partea centrală a benzii.

Gazele din această porțiune a benzii sînt aspirate de alt exhaustor și sînt apoi insuflate în primele sertare ale benzii. Gazele care au trecut deci de trei ori prin stratul de aglomerare sînt captate și trimise la fabrica de acid sulfuric după o prealabilă desprăfuire. Gazele din zona de aprindere sînt dirijate și ele în strat prin intermediul exhaustorului mijlociu, astfel că nu există nici un gaz care să fie evacuat în atmosferă.

Astfel de instalații s-au realizat într-o serie de țări industriale și lucrează pentru aglomerarea plumboaselor cu rezultate foarte bune. În plus, alte cîteva instalații de aglomerare prin presiune au fost modificate, aplicîndu-se procedeul de aglomerare sub aspirație.

În cele ce urmează vor fi descrise unele instalații de aglomerare sub presiune din străinătate.

1. Instalația de aglomerare sub presiune de la o uzină de plumb

Concentratele plumboase, achiziționate în zece sorturi de compoziție în general asemănătoare, se depozitează în vrac în aer liber, de unde sînt transportate pe o bandă de cauciuc la silozurile de distribuție. Pe aceeași bandă sînt transportate în silozurile respective și materialele auxiliare (calcar, cuarț, pirită și cocs).

Prepararea șarjei de aglomerare se face în modul obișnuit. Cu ajutorul unor dozatoare, benzi transportoare și skipuri se transportă componenții șarjei într-un amestecător de tip Eirich, iar după amestecare și umezire șarja este adusă în două silozuri de alimentare.

Dacă din procesul de topire rezultă zgure cu peste 2% Pb, acestea sînt readuse în circuitul aglomerării.

Mașina de aglomerare este de tip bandă cu cărucioare de 1 m lungime, cu două rînduri de grătare drepte. Grătarele au un joc de cîțiva mm, atît pe verticală cît și lateral, care le ajută la autocurățire. Există și o mașină specială de curățit grătarele.

Pereții cărucioarelor de aglomerare au o înălțime de 20 mm, cu o ușoară înclinație. Din totalul de 12 cărucioare, zece funcționează sub presiune și două cu aspirație.

Banda are o lungime de 18 m și o lățime de 1,5 m. Suprafața totală a benzii este de 30 m², din care 27 m² sub presiune, iar 3 m² o constituie suprafața de aprindere.

Viteza benzii se poate regla de la 0,5 la 3 m/min. Se șarjează mai întîi patul de aglomerare de 2—3 cm și peste el stratul de aprindere de 3 cm. Se face apoi aprinderea acestui strat cu ajutorul unui focar cu păcură de 5 m lățime și 1 m lungime cu trei injectoare. Gazele de aprindere se aspiră de un exhaustor și sînt folosite pentru recirculare. După stratul de aprindere se șarjează cantitatea cea mai mare de amestec într-un strat de circa 17 cm (în total deci grosimea straturilor de aglomerare este de 20 cm).

Amestecul de aglomerare este astfel compus ca să conțină 6, și 40—45% Pb și o umiditate de 5—6% H_2O. În momentul așezării stratului de presiune începe suflarea, și procesul aglomerării are loc inițiindu-se de către stratul incandescent de aprindere. Gazele rezultate se recirculă de trei ori pentru a atinge concentrația de 5—6% SO_2 necesară fabricii de acid sulfuric. Există în total cinci ventilatoare, unul pentru aer proaspăt, unul pentru aspirație și trei pentru recircularea gazelor. Debitul lor maxim total este de 2 000 m³/min. Pentru fiecare circuit de gaze recirculate, suflanta respectivă are un ciclon pentru protecția ei împotriva particulelor grobe de praf, care efectuează desprăfuirea gazelor înainte de intrarea lor în suflante.

La capătul benzii, aglomeratul cade într-un presfărîmător, de unde este transportat la instalația de sitare și măcinare.

Sita vibrantă separă următoarele clase:

— fracțiunea 0—8 mm, care trece la returul benzii;
— fracțiunea 8—15 mm, folosită pentru stratul de aprindere;
— fracțiunea 15—25 mm, care se macină în mori cu bile și se recirculă în amestec;
— fracțiunea mai mare de 25 mm constituie produsul finit, care trece la silozul de producție, unde este trecut încă o dată peste o sită. Măruntul rezultat trece ca retur la aglomerare.

Toate agregatele de măcinare și sitare sînt închise etanș, și un exhaustor de 1 600 m³/min aspiră aerul prezent, care este trecut la desprăfuire într-un filtru-sac.

Tabela 1

Specificație	Instalația *I*	Instalația *II* (cu recircularea gazelor)
Suprafața de grătar supusă presiunii, m²	92	28,5
Productivitatea, t/m²/zi	15,5	15,3
S în amestecul de aglomerare, %	6,8	6,2
S în aglomerat, %	1,8	1,5
SO_2 în gazele bogate, %	6—8	5—6
Randamentul de extracție a sulfului în gazele bogate, %	60—75	100
Grosimea stratului, cm	20	15
Durata sinterizării sub presiune, min	27	16
Cantitatea de praf formată, %	—	0,8 din cantitatea de aglomerat produs

Instalația este complet automatizată și are și un sistem de blocaj, reglat de așa manieră încît, în cazul unui defect al unui utilaj pe un circuit, toate utilajele din linia respectivă se opresc.

Banda funcționează 95% din timpul calendaristic. La fiecare patru săptămîni se face o oprire de 10—14 ore, iar la fiecare doi ani întreaga instalație se oprește timp de 10—15 zile pentru reparații generale.

Productivitatea benzii este de 800—900 t aglomerat/zi, din care 50% este retur, astfel că producția efectivă este de 400—500 t/zi aglomerat.

În tabela 1 sînt cuprinși parametrii de funcționare și indicatorii tehnico-economici realizați în exploatarea a două instalații de aglomerare sub presiune, din care una cu recircularea gazelor.

Din datele tabelei 1 se constată că productivitatea celor două instalații este similară.

Instalația *I* lucrează cu o grosime mai mare de strat, însă durata de sinterizare este corespunzător mai lungă.

De asemenea, se observă că la instalația *I* nu se poate obține un conținut ridicat de SO_2 în gazele evacuate, decît dacă se pierde cel puțin 25% din sulful prăjit, în timp ce la instalația *II* cu recircularea gazelor,

Tabela 2

Specificație	Instalația *I*	Instalația *II*
Energie electrică, kWh/t aglomerat	21,0	26,9
Păcură pentru cuptorul de aprindere, l/t aglomerat	2,09	5,9
Manoperă, h/t aglomerat	0,65	0,642

întreaga cantitate de sulf prăjit poate fi recuperată sub formă de gaze cu 5—6% SO_2.

În tabela 2 se dau unele date privind consumurile specifice de utilități și manoperă.

2. Instalația de aglomerare sub presiune a concentratelor mixte de zinc și plumb

Instalația este o fostă bandă prin aspirație transformată pentru aglomerare sub presiune.

Concentratele de zinc și plumb sînt depozitate în magazii închise, de unde, înainte de a fi trimise la instalația de pregătire a șarjei, sînt trecute în mori cu bile pentru a asigura o granulație sub 3 mm la 90% din material.

Concentratele de diferite proveniențe sînt aduse după măcinare, pe benzi separate, într-o serie de silozuri de dozare. Cantitățile mici de produse de recirculare de la furnal (măcinate în prealabil), precum și cuarțul, calcarul și prafurile volatile sînt dozate separat în altă hală și, după ce sînt bine amestecate, sînt aduse într-un buncăr separat al instalației de pregătire a șarjei.

Materialele din silozuri sînt dozate automat volumetric și sînt preluate de o serie de benzi colectoare, care prin intermediul unor elevatoare le descarcă într-un tambur de amestecare și granulare cu adaos de apă pînă la 4%. Șarja, astfel formată, cade într-un alimentator-pîlnie, care deversează șarja pe bandă atît pentru stratul de aprindere (2—3 cm) cît și pentru stratul principal de presiune (20—22 cm). Granulele șarjei sînt de 2—4 mm. Viteza benzii este de 1,18 m/min.

Aprinderea se face într-un focar cu patru arzătoare cu păcură, gazele arse fiind recirculate în sistem.

Banda are lățimea de 2 m și suprafața de 34 m^2. Suprafața utilă este divizată în zece sectoare cu recircularea gazelor. Aerul proaspăt este suflat în primele trei sectoare cu suprafața de 12 m^2. În celelalte cinci sectoare (20 m^2) se suflă gazele diluate de recirculare.

Gazele bogate în SO_2 (6—7%) sînt îndepărtate din hotă aproximativ din dreptul sectorului *2* și trimise la purificare pentru fabricarea acidului sulfuric.

Temperatura gazelor recirculate se poate menține constantă, aerul rece de la ventilatorul primar putînd trece direct în circuitul ventilatorului intermediar.

Aglomeratul cade de pe bandă pe un sfărîmător cu dinți și de aici pe un ciur vibrator la platforma de răcire, unde se stropește cu apă.

Materialul de peste 20 mm constituie produsul finit. Sub această granulație materialul se macină în mori Symons pînă la 5 mm, pentru a fi trecut la retur.

Pe bandă se introduc zilnic circa 1 160 t amestec de alimentare, rezultînd circa 1 100 t material aglomerat, din care 400—500 t trec în producție, iar restul ca retur pentru formarea amestecului la un conținut de 6% S.

Aglomeratul produs conține 1,2—1,5% S total și conținuturi variabile de Zn și Pb, funcție de amestecul propus pentru topire (15—50% Zn, 5—40% Pb).

Conținutul de CaO se situează la 7—8%, iar de SO_2 la minimum 5%. Produsul este foarte dur și poros, așa cum se cere la procesul de topire în furnal.

Cantitatea de praf evacuată cu gazele de la aglomerare reprezintă circa 16% din cantitatea totală de sulf arsă. Prin sistemul de desprăfuire corespunzător, aceste prafuri sînt captate și recuperate pentru a fi readuse în circuitul aglomerării.

Pierderile în metal ale acestei instalații în procesul aglomerării sînt de 1,5—2% pentru zinc și de circa 2% pentru plumb. Timpul efectiv de funcționare a instalației este de 92—94% din timpul calendaristic.

Consumurile specifice de utilități sînt următoarele:

- 0,03 t păcură/t S ars;
- 7 m^3 apă/t S;
- 350 kWh/t S ars.

Concluzii

Din cele expuse rezultă următoarele avantaje ale tehnologiei aglomerării sub presiune:

1. Evitarea lipirii materialului aglomerat pe grătar și eliminarea scurgerii plumbului în sertare.

2. Obținerea unei concentrații mai mari de SO_2 în gaze.

3. Valorificarea sulfului din materia primă este mai mare, SO_2 diluat nefiind evacuat în atmosferă.

4. Consumul mai redus de energie electrică pentru antrenarea exhaustoarelor și ventilatoarelor.

Uzura instalației este mai mică, toată infrastructura benzii (barele de grătare, cărucioarele și calea de rulare), fiind menținută rece, este mai puțin solicitată.

Ca inconveniente se pot menționa:

Conducerea mai dificilă a instalației, fiind de supravegheat trei locuri de încărcare, în loc de două ca în cazul aglomerării prin aspirație.

Aprinderea trebuie să se facă cu multă atenție pentru a se evita supraîncălziri locale, care ar duce la topirea stratului de aprindere ce determină o permeabilitate neomogenă pentru gaze.

Reglarea ventilatoarelor trebuie făcută cu multă grijă pentru a se evita suprapresiuni sub hota benzii de aglomerare, ceea ce ar putea duce la scăpări de gaze cu SO_2.

Dotarea cu aparate de măsură și control determină reducerea acestor dificultăți, instalația putînd fi ușor condusă de către un personal corespunzător calificat.

Tehnica aglomerării sub presiune poate avea o largă aplicare la prăjirea aglomerantă a concentratelor de plumb, atît pentru prelucrarea concentratelor bogate cît și pentru prelucrarea curentă a concentratelor normale.

În primul caz, aglomerarea se face fără adaos de fondanți, iar în cazul al doilea fondanții sînt incluși în șarja de aglomerare.

În cazul concentratelor de zinc, avîndu-se în vedere că aglomerarea prin aspirație prezintă unele avantaje, ca acela al creșterii productivității instalației prin mărirea depresiunii, nu se recomandă introducerea aglomerării sub presiune.

Dacă însă concentratul de zinc conține și plumb, este indicat să se profite de avantajele aglomerării sub presiune, mai ales dacă se adoptă pentru prelucrare topirea în furnal.

Pentru țara noastră, procedeul prezintă avantaje datorită caracterului foarte complex al minereurilor noastre, întrucît majoritatea concentratelor de zinc conțin 1—4% plumb, iar concentratele de plumb conțin 2,5—7,5% zinc, metale care în procesele clasice de prelucrare se pierd.

În plus, trebuie să se țină seamă de avantajele flotării colective a minereurilor complexe prin care se obțin concentrate mixte de zinc și plumb, ceea ce indică necesitatea adoptării acestei metode de preparare, ținîndu-se seamă de specificul materiei noastre prime.

Drept urmare, și adoptarea tehnologiei noi de prelucrare a concentratelor de zinc și plumb prin procedeul de topire în furnal este avantajoasă pentru țara noastră, atît pentru faptul că prin natura procesului se recuperează ambele metale (zincul și plumbul) conținute în cele două tipuri de concentrate, cît și datorită realizării unor instalații de mare productivitate, cu randamente de extracție ridicate și costuri de exploatare scăzute.

În tabela 3 se prezintă aspectele tehnico-economice ale fazei de aglomerare sub presiune, prima operație metalurgică a acestei tehnologii.

Tabela 3

Specificația parametrului	Valoarea indicatorului
Randamentul de recuperare a sulfului din totalul de concentrate prelucrate, %	minimum 92
Concentrația gazelor cu SO_2 de la aglomerare, %	minimum 5
Suprafața utilă a benzii de aglomerare, m^2	85
Producția medie de aglomerat pe 24 ore pline de lucru, t	minimum 380
Pierderile de zinc și plumb la aglomerare, %	1—2
Consum de energie electrică, kWh/t amestec	10—15
Consum de gaz metan, kcal/kg amestec	15—20
Consum de apă, m^3/t amestec	circa 0,5
Consum lubrifianți, g/t amestec	30—40

Bibiografie

1. Lunev, V. E. Prăjirea aglomerantă intensivă cu mișcarea ascendentă a gazelor. n: Buletinul de Inf. Teh. Usk Kamenogorsk, nr. 3, mart 1956, p. 34—42.
2. Greiver, N. S. ș.a. Bazele metalurgiei, vol. I, p. 11, Moscova, 1961.
3. Massion, W. și Peuker, M. Prăjirea aglomerantă a minereurilor de plumb după procedeul aglomerării sub presiune. În: Freiberger Forschungshefte, 34, nr. 5, mai 1959.
4. Vendeborn, H. Noi dezvoltări în domeniul prăjirii aglomerante, în special importanța ei pentru prelucrarea minereurilor de plumb. În: Zeitschrift für Erzbergbau- und Metallhüttenwesen, 7, nr. 1, ian 1954.
5. Woods, S. E. și Harris, C. F. Factori în producția de aglomerate zinc-plumb. În: Australian Inst. Mining Metallurgy. Port-Pirie, Syntering Symposion, sept 1958, report 6.
6. Proad, A. W. și Slutt, D. A. Practica aglomerării la uzinele Avonmouth (I.S.C.). În: Australian Inst. Mining Metallurgy. Port-Pirie, Syntering Symposion, sept 1958, report 3.

Pigmenți organici pentru materiale plastice

H. Sanielevici, F. Brodman, L. Teodorescu, V. Paul, R. Pascalide, B. Iacob și C. Stuleanu

Pigmenți azoici

Nota 2

4. **Derivați ai acidului beta-oxi-naftoic și ai esterilor lui**

Această grupă a pigmenților organici azoici, cu nuanțe oranj și roșii, cuprinde acei pigmenți care au drept componentă de cuplare acidul 2-hidroxi-3-naftoic sau esteri ai acestuia.

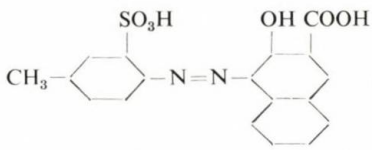
În primul caz se utilizează, în general, drept componente de diazotare, aminele sulfonate, care permit obținerea finală a pigmentului sub forma unei sări insolubile; în cel de-al doilea caz se folosesc amine de tipul:

$$C_6H_4(NH_2)-CO-NH-R,$$

în care grupa carbamidică ocupă poziția meta (ocazional para) față de grupa amino, *R* fiind în general un aril sau aralchil [12].

Grupa carboxilică a acidului beta-oxi-naftoic s-a esterificat cu alcooli alifatici inferiori (alcool metilic, etilic, propilic etc.).

Unul dintre pigmenții mult utilizați pentru colorarea materialelor plastice (PCV, polietilenă etc.) într-o nuanță rubinie strălucitoare este lacul de calciu al colorantului obținut prin cuplarea acidului *p*-toluidin-*m*-sulfonic, diazotat, cu acidul beta-oxi-naftoic (C.I. 15850):

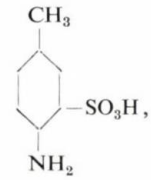


Cuplarea s-a realizat la $p\mathrm{H} = 7{,}5$ și la temperatura de 17—19°C.

În sinteză, după cuplarea componentelor, se pot adăuga cantități variabile de colofoniu, care conferă pigmentului o tentă mult mai albăstruie, îi mărește transparența și puterea de colorare, ameliorîndu-i în același timp textura.

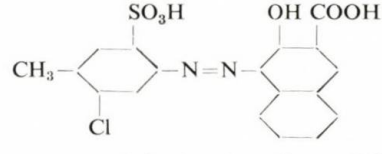
Acest lac este unul dintre pigmenții cei mai sensibili la diverșii factori ce intervin în sinteză, și, pentru a obține un tip determinat cu caracteristici constante, este necesară respectarea cu strictețe a unei rețete de fabricație foarte bine pusă la punct, în toate amănuntele [13].

Intermediarul necesar, acidul *p*-toluidin-*m*-sulfonic



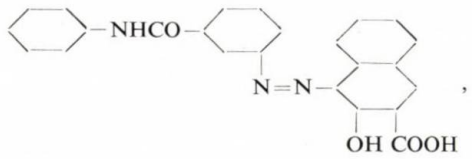
s-a sintetizat în laborator, prin sulfonarea *p*-toluidinei în mediu de solvent (*o*-diclorbenzen), la temperatura de 176°C; s-a obținut un produs calitativ bun, cu un randament de circa 90%.

Un derivat clorurat al pigmentului citat poate fi considerat produsul obținut prin cuplarea acidului *o*-clor-*p*-toluidin-*m*-sulfonic, cu acid beta-oxi-naftoic (C.I. 15865):



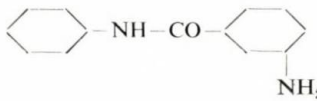
Prezența atomului de clor îi modifică sensibil nuanța (sarea de calciu este mult mai gălbuie) și are o influență favorabilă asupra rezistenței la lumină. Lacul de calciu este un pigment mult utilizat la colorarea materialelor plastice, avînd rezistențe bune.

Prin cuplarea acidului beta-oxi-naftoic la pH = 7—7,5 cu anilida acidului *m*-aminobenzoic s-a realizat un pigment (lac de calciu):



cu rezistențe bune la migrare și care vopsește PCV în nuanțe oranj vii.

Anilida acidului *m*-aminobenzoic:

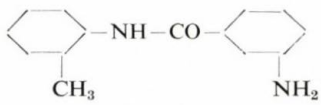


s-a preparat din acid *m*-nitrobenzoic, prin trecere în clorură acidă cu clorură de tionil, la reflux, condensare cu anilină în mediu de benzen la fierbere și reducerea anilidei acidului *m*-nitrobenzoic obținute cu fier și acid acetic în soluție alcoolică.

Produsul brut obținut după reducere s-a purificat prin trecere în clorhidrat, filtrare de impurități și reprecipitare cu hidroxidul de sodiu.

S-a obținut anilida acidului *m*-aminobenzoic cu p.t. = 120—125°C.

În mod similar s-a obținut și *o*-toluidida aceluiași acid:



Anilida și *o*-toluidida acidului *m*-aminobenzoic — intermediari din seria aminelor cu grupa carbamidică în meta față de grupa amino — se utilizează, așa cum s-a mai menționat, îndeosebi la prepararea pigmenților insolubili ca atare, obținuți prin cuplarea cu esteri ai acidului beta-oxi-naftoic [12].

Esterii s-au preparat prin fierberea la reflux a acidului beta-oxi-naftoic cu alcoolul respectiv în exces (în alcool metilic, etilic, propilic, butilic), în prezență de acid sulfuric drept catalizator, și prin trecerea masei de reacție în apă cu carbonat de sodiu, cînd precipită esterul brut. Acesta s-a purificat prin recristalizare din alcool. Astfel s-au obținut esterii metilic, etilic, propilic și butilic.

Cu acești intermediari s-au sintetizat pigmenții:

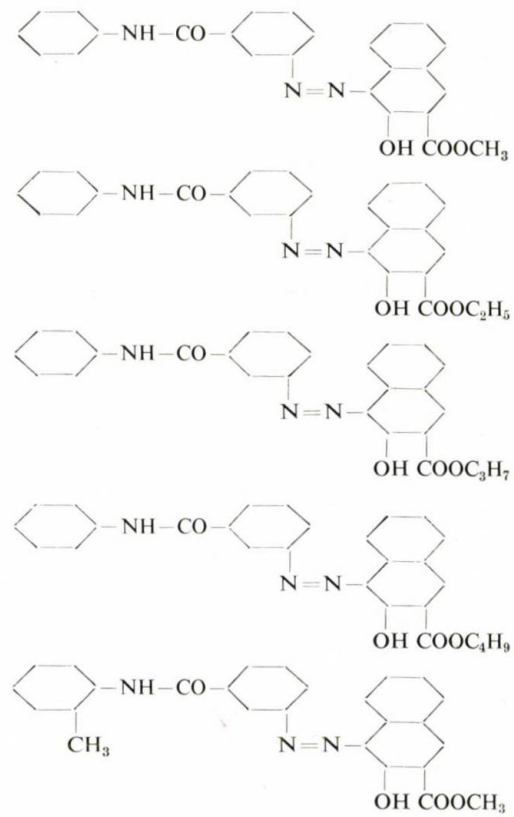


Tabela 4 *

Nr. crt.	Componentele pigmentului	Migrare	Frecare		Reacții chimice		Rezistență la		Comportare la reactivi				Rezistența la lumină
			uscată	umedă	H_2SO_4	NaOH	DOF	DBF	HCl 5%	NaOH 5%	NaCl 5%	benzină	
1	Acid pT—mS → BON	nu	4	3—4	violet	roșu	5	5	2	1	4	5	peste 6
2	Anilida acidului mAB → BON	slabă	4—5	3	roșu-violaceu	roșu	3—4	3	5	3	5	5	3—4
3	Anilida acidului mAB → ester metilic BON	pronunțată	4—5	4	roșu-violet	portocaliu	3	2—3	5	2	5	5	3—4
4	Anilida acidului mAB → ester etilic BON	pronunțată	4	3—4	roșu	portocaliu	1	1	5	5	5	5	3—4
5	Anilida acidului mAB → ester propilic BON	pronunțată	4—5	2—3	roșu	portocaliu	2—3	2	5	4	5	5	3—4
6	Anilida acidului mAB → ester butilic BON	pronunțată	4—5	4	roșu-violaceu	roșu	1—2	1	5	4	5	5	3—4
7	Toluidida acidului mAB → ester metilic BON	pronunțată	4	3	roșu-violaceu	roșu			5	2	5	5	3—4

* Vezi nota din Revista de Chimie nr. 10, 1962, p. 583.

BON — acid beta-oxi-naftoic; pT—mS — acid p-toluidin-m-sulfonic; mAB — m-aminobenzoic; DOF — dioctilftalat; DBF — dibutilftalat.

Pigmenții s-au obținut prin diazotarea directă a aminei la 0—5°C, filtrare de impurități și cuplare cu esterul respectiv, solubilizat în prealabil în benzen și emulsionat cu apă. Ca emulsionant s-a folosit alchil-aril-sulfonat, extras cu izo-propanol. Cuplarea s-a efectuat la 8—10°C, la pH = 8—8,5. S-a constatat că viteza de reacție la cuplare scade pe măsură ce crește greutatea moleculară a radicalului alchil în ester.

Toți acești pigmenți au pe PCV nuanțe oranj roșcate clare.

Caracteristicile unora dintre pigmenții sintetizați, aplicați pe PCV, sînt arătate în tabela 4.

În concluzie, se constată că derivații aparținînd acestei clase prezintă nuanțe oranj, rubinii și bordo, clare și strălucitoare, și că, în special, pigmenții care au drept componentă de cuplare acidul beta-oxi-naftoic sînt mai indicați pentru colorarea materialelor plastice.

5. Derivați ai beta-oxi-naftarilidelor

Datorită multitudinii de posibilități de combinare a diazocomponentelor «baze» cu diverși naftoli (beta-oxi-naftarilide), numărul de reprezentanți ai clasei este foarte mare.

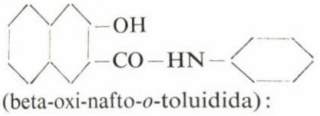
În majoritatea lor, pigmenții beta-oxi-naftarilidelor sînt monoazoici roșii. Au rezistențe bune la temperatură, la acizi și alcalii. Din punctul de vedere al rezistenței la solvenți și la migrare, există diferențe sensibile între termenii acestei clase. Astfel, pigmenții care posedă în componenta de diazotare funcțiuni amidice sau sulfonamidice sînt superiori celorlalți, și aceasta permite utilizarea unora dintre ei în colorarea policlorurii de vinil și a altor materiale plastice. Posibilitatea utilizării reprezentanților acestei clase la colorarea materialelor plastice crește, de altfel, ca și în cazul celorlalte grupe, o dată cu creșterea greutății lor moleculare.

În laborator s-a realizat un număr destul de mare de pigmenți, atît dintre cei cunoscuți mai de mult, cît și dintre cei care constituie o preocupare actuală a cercetărilor; de asemenea, s-au încercat combinări de amine cu naftoli, necitate în literatură, în vederea aplicării lor pe PCV și cunoașterii rezistențelor lor în acest caz.

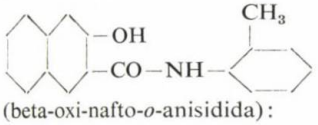
S-au sintetizat pigmenți monoazoici și disazoici, utilizîndu-se ca diazocomponente clor-nitroaniline, nitroanisidine și toluidine, amine cu grupe sulfonamidice, acizi anilin- și toluidin-sulfonici, pentru pigmenții monoazoici, iar pentru cei disazoici, *o*-dianisidina.

Drept componente de cuplare s-au utilizat următorii azonaftoli:

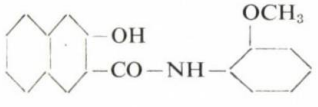
Azonaftol A (beta-oxi-naftanilida):



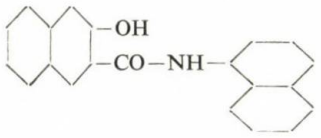
Azonaftol OT (beta-oxi-nafto-*o*-toluidida):



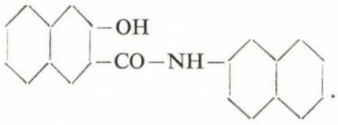
Azonaftol OA (beta-oxi-nafto-*o*-anisidida):



Azonaftol AN (beta-oxi-nafto-alfa-naftilamida):



Azonaftol BN (beta-oxi-nafto-beta-naftilamidă):



Sinteza pigmenților a constat în diazotarea aminei, operație care s-a făcut în unele cazuri indirect, apoi cuplarea ei cu beta-oxi-naftarilida, fie în soluție alcalină, fie în suspensie. pH-ul cuplării a fost între 6 și 7,5, iar temperatura între 18 și 20°C. Cuplarea are loc în poziția orto față de oxidrilul beta-oxi-naftarilidei.

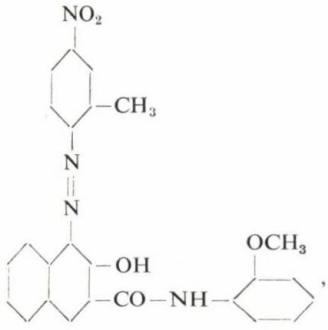
Derivați monoazoici. O primă serie de încercări a cuprins pigmenți a căror diazocomponentă conține o grupă NO_2. Astfel s-au utilizat: nitroanisidine, nitrotoluidine și *o*-clornitroanilina.

Pigmenții acestei grupe sînt de culoare roșie-albăstruie, mai pronunțată la cei care au numai grupa nitro în moleculă, și în special cînd aceasta este în poziția orto sau para față de grupa azo.

În schimb, produșii care au grupa nitro în meta față de grupa azo și la care efectul batocrom este mai redus au nuanță mai gălbuie, totuși, funcție de cuplantă, se pot obține nuanțe bordo sau violet.

Pe de altă parte, radicalii metil și metoxi contribuie și ei la batocromie, imprimînd pigmenților nuanțe bordo și violet.

Prin cuplarea *m*-nitro-*o*-toluidinei cu azonaftol OA (C.I. 12385):



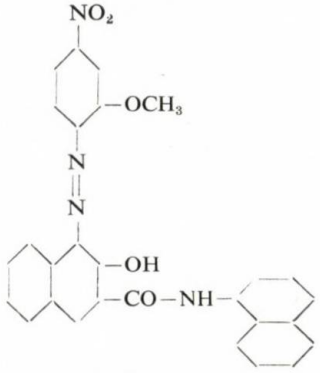
s-a obținut un pigment care pe PCV a dat o nuanță roșie net violacee.

Cu aceeași diazocomponentă s-au sintetizat alți doi pigmenți, utilizîndu-se drept componente de cuplare azonaftol AN și azonaftol BN.

S-a constatat, fapt verificat de altfel și la sinteza altor pigmenți, că azonaftolul AN are un efect batocrom mult mai pronunțat decît azonaftolul BN. PCV colorată cu acești pigmenți capătă culoarea roșie în primul caz și roșie-gălbuie în cel de-al doilea.

Cu azonaftolii A și AN cuplați cu *m*-nitro-*o*-anisidină și cu *p*-nitro-*o*-anisidină, s-au obținut pigmenți de culoare oranj pînă la bordo, variațiile de nuanțe explicîndu-se prin natura și poziția substituenților.

Dintre aceştia, singurul pigment cunoscut este *m*-nitro-*o*-anisidina → azonaftol AN (C.I. 12500):



Cu *m*-nitro-*p*-anisidina s-au sintetizat trei pigmenţi prin cuplare cu azonaftolii AN, BN şi OA.

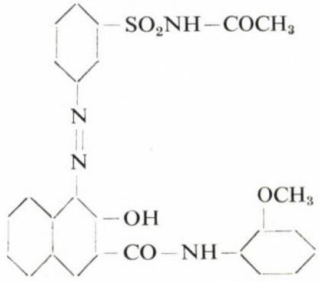
Cu primul dintre ei (C.I. 12505) s-a obţinut pe PCV o nuanţă violet-roşietică, iar cu ceilalţi doi, o nuanţă roşie-violacee, respectiv roşie-gălbuie.

S-au sintetizat, de asemenea, pigmenţi care, pe lîngă grupa NO_2, conţin în nucleul diazocomponentei şi un atom de clor în poziţia para faţă de grupa azo, prin cuplarea 4-clor-2-nitroanilinei cu azonaftol A şi OT, şi avînd pe PCV o culoare roşie-rubinie, respectiv roşie.

Alte încercări s-au referit la pigmenţii care conţin grupă sulfonamidică în componenta de diazotare.

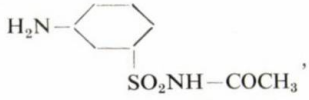
Dintre aceşti pigmenţi, în număr destul de mic, se remarcă în ultimul timp unii cu rezistenţe îmbunătăţite la migrare, apţi utilizării în domeniul materialelor plastice.

Din această categorie s-a sintetizat în laborator pigmentul din *m*-aminobenzensulfonacetamidă diazotată indirect şi cuplată cu azonaftol OA:



Pigmentul a dat o coloraţie roşie-oranj pe PCV şi, în general, a prezentat rezistenţe bune.

Intermediarul necesar, *m*-aminobenzensulfonacetamida,

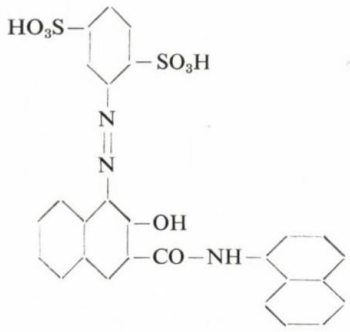


s-a sintetizat pornind de la nitrobenzen, în modul următor:

Cu acid clorsulfonic la 105°C s-a obţinut sulfoclorura, care a fost trecută în sulfonamidă, cu amoniac 25%, la 60°C; sub acţiunea anhidridei acetice, la 80°C, aceasta s-a trecut în sulfonacetamidă care, printr-o reducere de tip Béchamp, a dat în final amina.

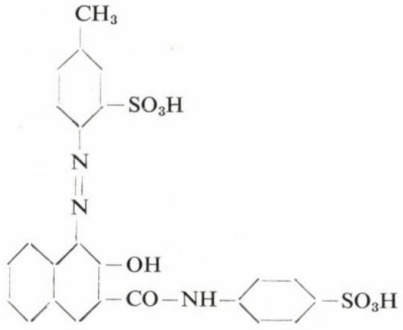
Într-o altă serie de încercări s-au sintetizat pigmenţi care conţin grupe sulfonice în componenta de diazotare, pigmenţi de tip «lac», care au prezentat rezistenţe bune [14].

Astfel s-a realizat sarea de calciu a monoazoicului obţinut din acid anilin-2,5-disulfonic şi azonaftol AN:



Cuplarea componentelor a avut loc la pH = 6,5—7. Nuanţa obţinută pe PCV este roşie-gălbuie.

Lacul corespunzător monoazoicului obţinut prin cuplarea acidului *p*-toluidin-*m*-sulfonic cu sulfanilida acidului 2-hidroxi-3-naftoic în mediu apos la pH = 7,5—8:



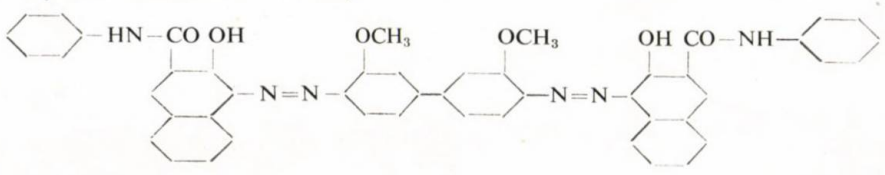
vopseşte PCV în nuanţe roşii, cu rezistenţe foarte bune.

Beta-oxi-naftarilida s-a obţinut prin condensarea clorurii acide a beta-oxi-naftoicului cu acid sulfanilic, în mediu de piridină. Monoazoicul parţial solubil a fost precipitat ca sare de bariu, fără sau pe suport de alumină.

Din acelaşi intermediar, acidul *p*-toluidin-*m*-sulfonic, s-au preparat cîţiva pigmenţi, lacuri de calciu, prin diazotarea aminei la 14°C şi cuplarea la pH = 7,5—8 şi la temperatura de 15—17°C cu diverşi azonaftoli: OA, AN şi BN. Pe PCV, aceştia au dat nuanţe roşii clare, cu rezistenţe bune la migrare.

Derivaţi disazoici. Cuplate cu două molecule de beta-oxi-naftarilide, diaminele difenilice formează pigmenţi albaştri. Dintre derivaţii benzidinici, singurul utilizat este *o*-dianisidina, care duce la pigmenţi albaştri mai clari şi mai rezistenţi.

Disazoicul *o*-dianisidină → azonaftol A (C.I. 21180):



încercat pe PCV a dat o culoare albastră clară, cu rezistențe bune.

Din *o*-dianisidină și azonaftol OA s-a obținut un pigment albastru, mai puțin viu pe PCV, cu rezistențe satisfăcătoare.

Cu azonaftol AN colorația pe PCV este albastră, intensă, rezistențele fiind superioare.

Sintetizarea pigmenților disazoici de tip Cromoftal aparținînd acestei clase a cuprins în general trei etape distincte:

1. Prepararea acizilor azocarboxilici (colorant monoazoic).

2. Prepararea halogenurii acide a monoazoicului.

3. Condensarea halogenurii acide cu o diamină.

În unele cazuri, operațiile *2* și *3* pot avea loc într-o singură fază.

Coloranții monoazoici au fost preparați prin cuplarea în mediu apos a acidului beta-oxi-naftoic cu diferite amine din seria benzenului. Condițiile de diazotare și cuplare sînt specifice fiecărui monoazoic. În general, coloranții monoazoici sînt insolubili în apă.

Halogenurile acide s-au preparat în mediu de solvent anhidru (monoclorbenzen, *o*-diclorbenzen etc.), prin utilizarea clorurii de tionil drept agent de clorurare.

Clorura acidă formată a fost în unele cazuri separată prin răcire, filtrare, spălare și uscare în vid; în alte cazuri, soluția fierbinte conținînd dizolvată clorura acidă a fost trecută direct la faza următoare de condensare.

Condensarea clorurilor acide cu diamina are loc tot în mediu de solvent anhidru, la temperatura de aproximativ 120—130°C, în prezență de piridină.

Pigmentul formează o suspensie în mediul de reacție, se filtrează fierbinte și se spală cu cantități mari de solvent fierbinte pînă la incolor. Se usucă în vacuum.

Pe acest principiu s-a sintetizat o serie de pigmenți, dintre care citățm:

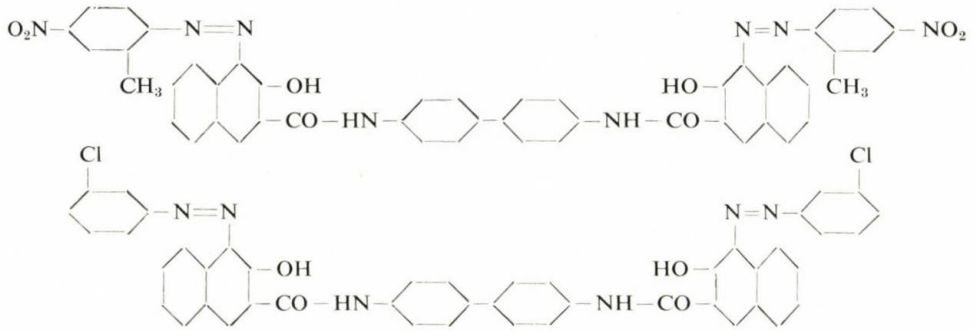
— produsul obținut prin condensarea cu benzidină a clorurii acide corespunzînd monoazoicului realizat din 4-clor-2-nitroanilină și acid beta-oxi-naftoic:

care colorează materialele plastice într-o nuanță maro-roșiatică;

— pigmentul realizat prin condensarea benzidinei cu clorura acidă a monoazoicului 2-amino-1-metil-4-clorbenzen trece în acid beta-oxi-naftoic:

Nuanța pe PCV este roșie, strălucitoare.

În mod similar s-au sintetizat și pigmenții avînd structura următoare:



prin condensarea cu benzidină a clorurii acide a acidului azocarboxilic obținut din *m*-nitro-*o*-toluidină, respectiv 3-clor-anilină, prin cuplare cu acid beta-oxi-naftoic.

Prepararea clorurilor acide și condensarea cu diamină au avut loc într-o singură fază.

Pigmenții vopsesc PCV în nuanță bordo, respectiv ecarlat.

În tabela 5 sînt prezentate caracteristicile coloristice ale unora dintre pigmenții sintetizați.

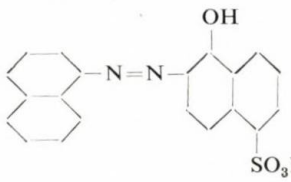
Din încercările efectuate rezultă că în cadrul pigmenților monoazoici ai acestei clase s-au decelat unii produși care, aplicați pe PCV, au prezentat rezistențe bune în general, inclusiv la migrare și lumină, în timp ce, în cadrul pigmenților disazoici, majoritatea produșilor sintetizați sînt corespunzători colorării materialelor plastice.

6. **Derivați ai acizilor naftol-sulfonici**

Majoritatea pigmenților acestei clase sînt lacuri și numai foarte puțini pigmenți propriu-ziși.

Cea mai mare parte a pigmenților acestei grupe au fost părăsiți datorită rezistențelor lor slabe, totuși cîțiva reprezentanți ai clasei sînt folosiți și astăzi.

În laborator s-a sintetizat lacul de calciu al colorantului monoazoic (C.I. 14830):



obținut prin cuplarea alfa-naftilaminei diazotate cu acidul 1-5-naftolsulfonic [15].

Lacul s-a realizat prin diazotarea la 0—2°C a alfa-naftilaminei sub formă de clorhidrat și tratarea diazoderivatului cu o soluție apoasă de acid 1-5-naftolsulfonic (acid azurinic) la *p*H acid la Congo și temperatura de 3—5°C, cînd se formează un produs intermediar care se poate filtra de impurități. Produsul obținut s-a

Tabela 5 *

Nr. crt.	Componentele pigmentului	Migrare	Frecare		Reacţii chimice		Rezistenţă la		Comportare la reactivi				Rezistenţa la lumină
			uscată	umedă	H_2SO_4	NaOH	DOF	DBF	HCl 5%	NaOH 5%	NaCl 5%	benzină	
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13.
1	*m*-nitro-*o*-toluidină → azonaftol OA	pronunţată	3	4	albastru	roşu	3	2—3	5	2	5	5	3
2	*m*-nitro-*o*-toluidină → azonaftol AN	pronunţată	3—4	4—5	roşu-violaceu	roşu	2—3	3	5	3	5	4	4—5
3	*m*-nitro-*o*-toluidină → azonaftol BN	pronunţată	4	4	albastru	roşu	3	2—3	5	4	5	4	4—5
4	*m*-nitro-*o*-anisidină → azonaftol AN	pronunţată	2—3	3	albastru	roşu	2—3	2	5	1	5	5	6
5	*m*-nitro-*o*-anisidină → azonaftol A	pronunţată	4—5	4—5	albastru	roşu	1	1	5	1	5	5	3—4
6	*p*-nitro-*o*-anisidină → azonaftol AN	pronunţată	4—5	4—5	violet	roşu	3	2—3	5	1	5	5	3—4
7	*p*-nitro-*o*-anisidină → azonaftol A	pronunţată	5	4—5	violet	roşu	3	3	5	2	5	5	3
8	*m*-nitro-*p*-anisidină → azonaftol AN	pronunţată	3	3	albastru	brun-violaceu	2—3	2—3	5	1	5	4	6
9	*m*-nitro-*p*-anisidină → azonaftol BN	pronunţată	4—5	5	albastru	violet	2—3	2—3	5	3	5	2	3
10	*m*-nitro-*p*-anisidină → azonaftol OA	pronunţată	5	5	violet	roşu	3	2—3	5	2	5	5	4—5
11	4-clor-2-nitroanilină → azonaftol A	pronunţată	4	3	violet	roşu	1	1	5	1	5	5	3
12	4-clor-2-nitroanilină → azonaftol OT	pronunţată	2	2—3	violet	roşu	1	1	5	4	5	5	4
13	*m*-aminobenzensulfonacetamidă → azonaftol OA	foarte slabă	5	5	roşu-violaceu	bordo	2—3	2—3	5	1	5	5	4
14	anilin-2,5-disulfonic → azonaftol AN	nu	4	1—2	roşu-violaceu	roşu	5	4—5	1	1	1	5	4—5
15	*p*-toluidin-*m*-sulfonic → BON + acid sulfanilic	nu	5	4—5	violet	roşu	5	5	4	2	4	5	6
16	*p*-toluidin-*m*-sulfonic→azonaftol OA	foarte slabă	5	4	violet	roşu	4	3	4	1	2	5	3—4
17	*p*-toluidin-*m*-sulfonic→azonaftol AN	slabă	5	4—5	violet	roşu	5	3	5	1	5	5	3
18	*p*-toluidin-*m*-sulfonic→azonaftol A	foarte slabă	4—5	4—5	—	—	—	—	—	—	—	—	3
19	*o*-dianisidină → azonaftol A	foarte slabă	4	4	albastru-verzui	albastru-închis	1	1	5	3	5	5	4
20	*o*-dianisidină → azonaftol OA	slabă	4	3—4	verde-albastru	albastru	3—4	2	5	5	5	5	3—4
21	*o*-dianisidină → azonaftol AN	slabă	4—5	4—5	verde	albastru-închis	2—3	2—3	5	3	5	5	6
22	4-clor-2-nitroanilină → BON, condensare cu benzidină	slabă	3—4	4	violet	bordo	5	4—5	5	4	5	5	6
23	2-amino-1-metil-4 clorbenzen → BON, condensare cu benzidină	slabă	5	4—5	bordo-violaceu	roşu	4—5	5	5	3	5	5	peste 6
24	*p*-nitro-*o*-toluidină →BON, condensare cu benzidină	slabă	4	3—4	violet	bordo	4	3—4	5	4	5	5	6

* Vezi nota din Revista de Chimie nr. 10, 1962, p. 583.

DOF — dioctilftalat; DBF — dibutilftalat.

Tabela 6 *

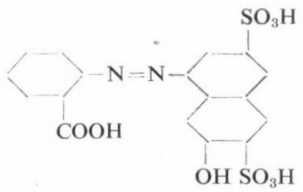
Nr. crt.	Componentele pigmentului	Migrare	Frecare		Reacţii chimice		Rezistenţă la		Comportare la reactivi				Rezistenţa la lumină
			uscată	umedă	H_2SO_4	NaOH	DOF	DBF	HCl 5%	NaOH 5%	NaCl 5%	benzină	
1	Alfanaftilamină → acid azurinic	foarte slabă	4	3	albastru	roşu	4	3—4	5	1	5	4	peste 6
2	Acid antranilic → sare *R*	nu	5	4	roşu	portocaliu	5	5	5	1	5	5	6
3	Anilină → acid Schäffer	foarte slabă	4	2—3	roşu-închis	roşu	4—5	4—5	1	1	4	4	3—4

* Vezi nota din Revista de Chimie nr. 10, 1962, p. 583.

DOF — dioctilftalat; DBF — dibutilftalat.

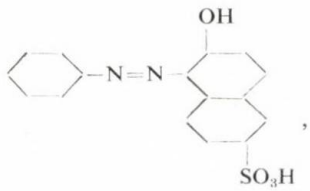
cuplat şi trecut în sare de calciu, prin alcalinizare cu amoniac, în prezenţa unei soluţii de clorură de calciu.

Destul de mult utilizat astăzi este lacul de bariu corespunzător monoazoicului obţinut prin cuplarea cu sare *R* a acidului antranilic diazotat (C.I. 16105) [16]:



Pigmentul a vopsit PCV într-o nuanţă roşie-albăstruie frumoasă, cu rezistenţe foarte bune.

Pigmentul obţinut din cuplarea anilinei diazotate cu acid 2-naftol-6-sulfonic (acid Schäeffer) (C.I. 15970):



sub formă de sare de bariu a colorat PCV într-o nuanţă galbenă clară.

În tabela 6 sînt prezentate caracteristicile coloristice ale unora dintre pigmenţii sintetizaţi.

Derivaţii acizilor naftol-sulfonici sintetizaţi prezintă caracteristici bune în aplicarea lor pe PCV, ceea ce explică utilizarea lor destul de largă şi în prezent.

Din cele arătate în lucrările noastre, notele 1 şi 2, se poate constata că există un număr foarte mare de pigmenţi azoici utilizabili în domeniul materialelor plastice şi că această categorie de pigmenţi constituie în continuare un larg domeniu de cercetare şi dezvoltare.

Bibliografie

12. Meister Lucius, Hoechst. Water insolubles monoazodyes, Brit. 734285 În: C. A. 1956, 3768 *h*.
13. Lenoir, J. Azoïques de l'acide β-oxynaphtoique. În: Peintures pigments, vernis 1961, p. 388.
14. Geigy, J. R. Soc. An. Schweiz, Herstellung von Farblacken. În: C.Z. 1960, p. 1 008.
15. Nikolenko, L. N. Laboratornii praktikum, Moscova, 1961.
16. Cekalin, M. A., Eremin, F. F. Fabricarea coloranţilor azoici. Editura tehnică, Bucureşti, 1954.

Întreprinderea CHIMIMPORT—Bucureşti, Bd. Republicii 10, deţine la etajul II, la Serv. conjunctură, relaţii, studii, o prospectotecă de produse chimice, farmaceutice şi cosmetice. Specialiştii din afara întreprinderii CHIMIMPORT pot consulta această prospectotecă în fiecare sîmbătă, între orele 12 şi 14. În acest scop ei vor trebui să prezinte o delegaţie scrisă din partea instituţiei sau întreprinderii la care lucrează.

Studiul unor aspecte ale uscării granulelor de polietilentereftalat

L. Alexandru şi S. Petroianu

În cazul polimerilor filabili din topitură, conţinutul de umiditate nu trebuie să depăşească în general valoarea de 0,01—0,05%. Această condiţie trebuie şi mai riguros respectată în cazul polietilentereftalatului, întrucît un conţinut mai mare de apă ar favoriza reacţia de hidroliză a poliesterului, iar pe de altă parte degajarea vaporilor de apă în timpul filării fibrelor ar crea dificultăţi suplimentare.

Astfel se explică de ce pentru conducerea corectă a tehnologiei de filare procesul de uscare prezintă o deosebită importanţă. Pentru a atinge o uscare atît de înaintată, procesul de uscare trebuie condus în condiţii de temperatură şi durată relativ severe, care favorizează reacţiile nedorite de oxidare a polimerului. În vederea evitării acestui fenomen, uscarea granulelor de polietilentereftalat se realizează în prezenţa azotului în vid înaintat. Acest procedeu asigură o uscare corespunzătoare necesităţilor, dar presupune un consum mare de azot şi energie şi utilizarea unui uscător de construcţie specială.

Pentru înlăturarea acestor dificultăţi s-a studiat uscarea granulelor de polietilentereftalat în prezenţa aerului la presiunea atmosferică.

Este cunoscut că intensitatea reacţiilor secundare care au loc cînd polietilentereftalatul este supus acţiunii temperaturilor înalte este direct influenţată de concentraţia grupelor terminale carboxilice. Din aceste motive, lucrările de cercetare efectuate în scopul termostabilizării polietilentereftalatului au urmărit blocarea grupelor terminale carboxilice. Au fost obţinute rezultate pozitive în stabilizarea pentru scurtă durată, de ordinul zecilor de minute, a topiturilor de polietilentereftalat în mediu de gaz inert prin blocarea grupelor terminale carboxilice cu H_3PO_4 [1]. Nu se cunoaşte însă acţiunea acestui stabilizator în ceea ce priveşte comportarea polietilentereftalatului la menţinerea lui la temperaturi sub 200°C, în prezenţa oxigenului din aer, timp mai îndelungat, de ordinul zecilor de ore. În scopul elucidării acestei probleme au fost studiate comparativ două tipuri de polimer. Ambele tipuri de polimer au avut caracteristici iniţiale perfect identice:

Greutatea moleculară medie	23 500
Culoarea *	C_1
Umiditatea, %	0,096—0,099

Studiul s-a efectuat la temperaturi diferite, 150, 170 şi 185°C, timp de 60 ore.

S-au urmărit:

1. Dinamica uscării prin determinarea umidităţii remanente.

2. Variaţia greutăţii moleculare medii a polimerului.

3. Variaţia culorii polimerului.

---

* Stabilită pe baza unui etalon propriu, în care C_1 este cel mai alb.

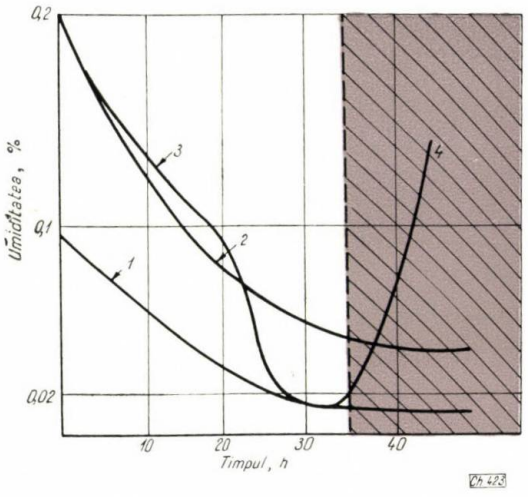


Fig. 1. Curba cu cele trei metode de determinare a umidității la temperatura de 170°C pentru polimer nestabilizat:

1 — metoda extracției K. Fischer; *2* — metoda distilării azeotropice; *3* — metoda uscării în aer cald; *4* — domeniul de descompunere.

Determinarea umidității polietilentereftalatului s-a efectuat paralel prin trei metode:

— Uscarea în etuvă.

— Titrarea cu reactiv K. Fischer a extrasului din polimer solid.

— Titrarea cu reactiv K. Fischer a azeotropului distilat din soluția polimerului în nitrobenzen.

Din compararea celor trei metode de determinare a umidității rezultă că, deși valorile absolute diferă în funcție de metoda utilizată, valori constante se obțin după aceeași perioadă de timp (fig. 1). Valorile obținute prin distilarea azeotropică din soluția de polimer sînt mai mari decît cele obținute prin extracție și este de presupus că sînt mai apropiate de valoarea reală. Se poate considera că, folosind aceste metode, s-a obținut o imagine suficient de concludentă cu

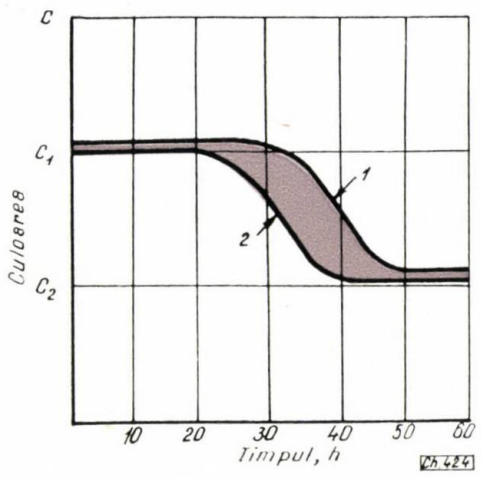


Fig. 2. Variația culorii, C, în funcție de timp la temperatura de 150 și 170°C pentru polietilentereftalat nestabilizat:

1 — T = 150°C; *2* — T = 170 și 185°C.

privire la dinamica uscării granulelor de polietilentereftalat.

Studiul uscării polietilentereftalatului (P.E.T.) în prezența aerului la presiunea atmosferică a permis obținerea unor date experimentale, analizate în continuare.

La uscarea în prezența aerului a P.E.T., după ce se atinge greutatea constantă, care se menține timp de cîteva ore, reîncepe eliminarea unor substanțe volatile, eliminare care are loc permanent în decursul celor 60 de ore (fig. 1).

Este de presupus că menținerea P.E.T. la temperatura de uscare provoacă unele procese de descompunere, din care rezultă și substanțele volatile care se elimină. Această observație este, de altfel, confirmată și de faptul că, concomitent cu reînceperea eliminării substanțelor volatile, se modifică și culoarea polimerului, care trece spre nuanțe mai închise, de la C_1 spre C_2 (fig. 2).

De asemenea, greutatea moleculară și culoarea polimerului suferă modificări în timpul uscării în aceste condiții.

Greutatea moleculară medie scade în cursul uscării în aer la presiunea atmosferică (fig. 3).

Rezultă deci că uscarea în prezența aerului la presiunea atmosferică a polietilentereftalatului duce la modificarea într-un sens nedorit a unora dintre caracteristicile polimerului. Îndeosebi modificarea culorii polimerului face practic inutilizabil acest procedeu de uscare a polietilentereftalatului.

În vederea înlăturării acestor dificultăți s-a studiat influența pe care ar exercita-o stabilizarea polietilentereftalatului. În acest scop s-a folosit unul dintre procedeele cunoscute de stabilizare a polietilentereftalatului cu acid fosforic, prin introducerea acestuia încă în fazele de sinteză a polimerului.

Comparînd comportarea în timpul uscării în prezența aerului la presiunea atmosferică a celor două tipuri de polimer, nestabilizat și stabilizat, se constată următoarele:

1. Gradul de uscare necesar se atinge în ambele cazuri după aceeași durată (fig. 4): la temperatura de 150°C după 35 de ore; la temperatura de 170—185°C după 30 de ore.

Rezultă că nu este indicat a lucra la temperaturi mai mari de 170°C, deoarece creșterea temperaturii peste 170°C nu mai contribuie la scurtarea timpului de uscare.

2. La temperatura de 170°C, după 30 de ore, cînd se ating valori de umiditate corespunzătoare, greutatea moleculară medie a polietilentereftalatului nestabilizat scade de la 23 500 la 19 000, deci cu 18%, iar a celui stabilizat scade numai la 21 850, adică numai cu 6%, de 3 ori mai puțin (fig. 5).

3. În momentul atingerii gradului de uscare corespunzător, polietilentereftalatul nestabilizat are culoarea modificată din C_1 în C_2, în timp ce polietilentereftalatul stabilizat își menține gradul de alb nemodificat la C_1 (fig. 6).

4. Procesele de descompunere care încep după atingerea umidității corespunzătoare decurg mai lent la polietilentereftalatul stabilizat (fig. 7).

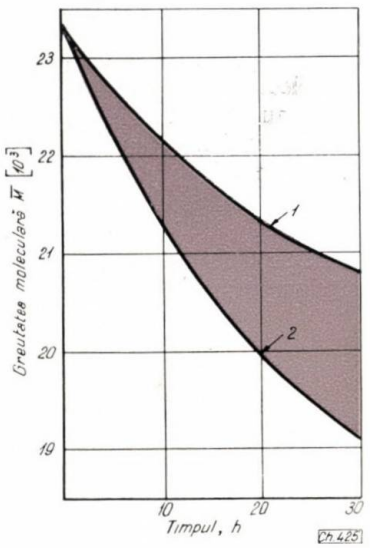


Fig. 3

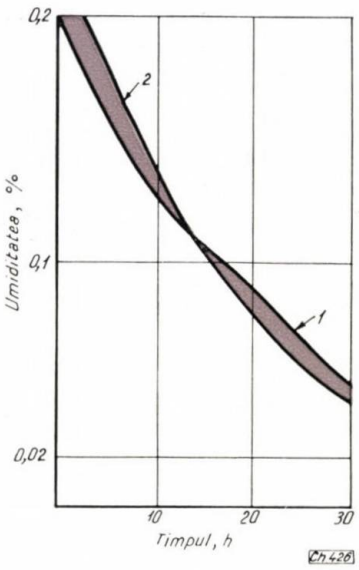


Fig. 4

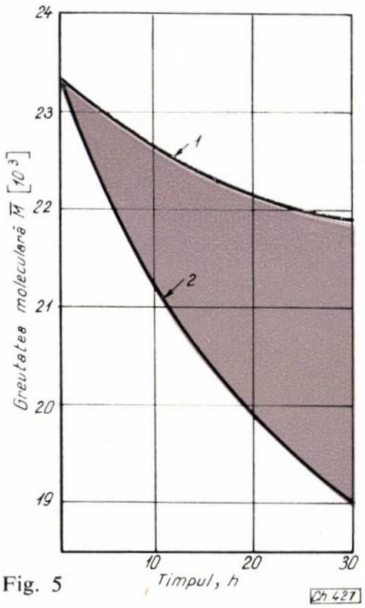


Fig. 5

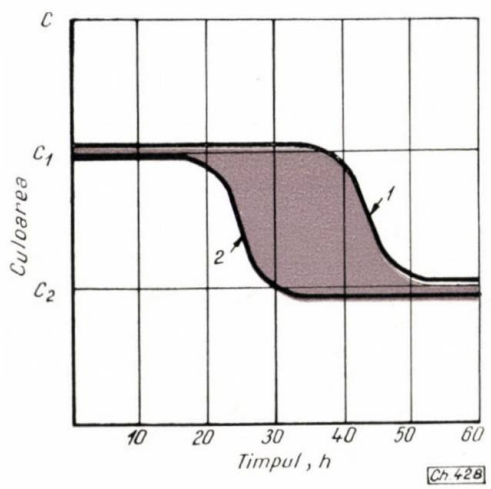


Fig. 6

Fig. 3. Variaţia greutăţii moleculare, $\overline{M}$, în funcţie de timp la temperatura de 150 şi 170°C pentru polietilentereftalat nestabilizat:

1 — T = 150°C; *2* — T = 170°C.

Fig. 4. Curbe comparative la atingerea umidităţii la temperatura de 170°C, prin metoda distilării azeotropice:

1 — polietilentereftalat stabilizat; *2* — polietilentereftalat nestabilizat.

Fig. 5. Curbe comparative pentru variaţia greutăţii moleculare în funcţie de timp la temperatura de 170°C:

1 — polietilentereftalat stabilizat; *2* — polietilentereftalat nestabilizat.

Fig. 6. Curbe comparative pentru variaţia culorii, C, în funcţie de timp la temperatura de 170°C:

1 — polietilentereftalat stabilizat; *2* — polietilentereftalat nestabilizat.

Fig. 7. Curbe comparative pentru procesul de descompunere în funcţie de timp la temperatura de 170°C:

1 — polietilentereftalat stabilizat; *2* — polietilentereftalat nestabilizat.

Fig. 8. Curbe comparative între greutăţile moleculare în funcţie de grupele carboxilice:

1 — polietilentereftalat stabilizat; *2* — polietilentereftalat nestabilizat.

Fig. 7

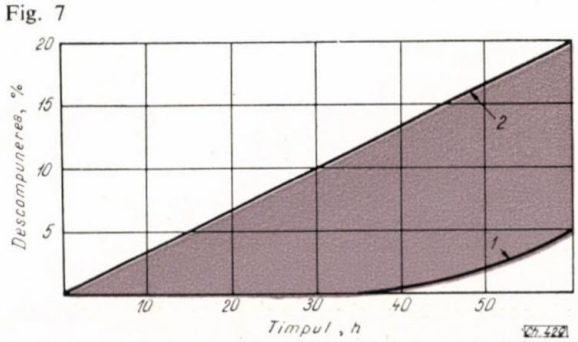
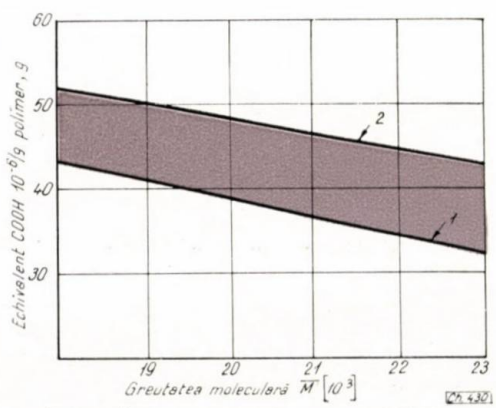


Fig. 8



Rezultă că stabilizarea termooxidativă a polietilentereftalatului cu acid fosforic are drept consecinţă înlăturarea într-o măsură considerabilă, iar în cazul culorii — chiar completă, a dificultăţilor întîmpinate la uscarea polietilentereftalatului în prezenţa aerului la presiunea atmosferică. Scăderea greutăţii moleculare cu numai 6% nu reprezintă practic un impediment în aplicarea acestui procedeu.

Acţiunea de stabilizare a acidului fosforic se datoreşte blocării de către acesta a grupelor carboxilice. Această explicaţie este confirmată de curbele din figura 8, care demonstrează că concentraţia grupelor carboxilice în polietilentereftalatul stabilizat este cu 80% mai mică decît în cel nestabilizat.

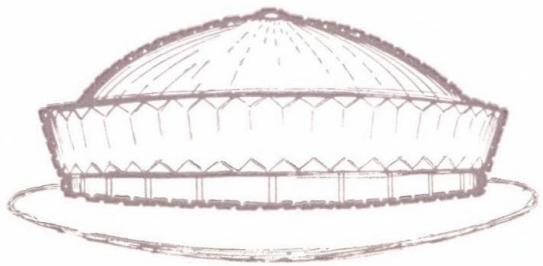
Aceste rezultate au fost verificate într-o instalaţie experimentală. Granulele de polietilentereftalat au fost uscate la 170°C, în curent de aer, la presiunea atmosferică, obţinîndu-se după circa 35 de ore polietilentereftalat cu 0,015% H_2O de culoare C_1 nemodificată şi cu greutate moleculară medie 21 500.

Din aceste granule s-au obţinut fibre poliesterice corespunzătoare cu: 4,7 g/den tenacitate, 39,9% alungire şi 88,8% grad de alb.

Astfel s-a demonstrat posibilitatea uscării în aer la presiunea atmosferică a polietilentereftalatului, dacă acesta este stabilizat cu substanţe care acţionează în sensul blocării grupelor terminale carboxilice.

Bibliografie

1. Terehova, G. M. şi Petuhov, B. V. În: Himiceskaia volokna nr. 4, aprilie 1960, p. 8.



CEL DE-AL IV-lea PAVILION DE MOSTRE

În pavilionul central al expoziţiei economiei naţionale din Capitală s-a deschis cel de-al IV-lea Pavilion de mostre, organizat de Ministerul Comerţului Interior, ministerele producătoare şi organizaţiile economice centrale.

În acest an, cel de-al IV-lea Pavilion de mostre se desfăşoară pe o suprafaţă de aproximativ 20 000 m², de aproape şase ori mai mare decît cea a pavilionului organizat în toamna anului trecut.

Organizarea celui de-al IV-lea Pavilion de mostre este un prilej de trecere în revistă a realizărilor obţinute în domeniul producţiei bunurilor de consum.

Aproape zilnic, 100 000—200 000 de oameni ai muncii au posibilitatea să cunoască şi să-şi spună părerea în legătură cu exponatele prezentate.

Desfăşurat pe o suprafaţă destul de vastă, produsele sînt împărţite în 108 grupe, repartizate pe patru niveluri circulare suprapuse.

La parter sînt expuse produse ale Ministerului Economiei Forestiere, ale industriei locale şi ale Ministerului Industriei Uşoare; în special se acordă o atenţie deosebită unor garnituri de mobilă. La planşeul I sînt repartizate exponate ale Ministerului Industriei Alimentare (utilaj comercial) şi ale Ministerului Comerţului Interior. Pe alt nivel sînt etalate exponate din cadrul Ministerului Metalurgiei şi Construcţiilor de Maşini, al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, al Ministerului Industriei Uşoare. Aici se pot vedea produse de sticlărie, lustre, porţelan şi faianţă, maşini de cusut, maşini de călcat, aragaze, instrumente muzicale, coloranţi, materiale plastice şi detergenţi.

La raionul textile, printre mărfurile noi se prezintă ţesături din fire de celofibră cotonizată neşifonabilă sau ţesături de lînă în amestec cu terel (fibre sintetice romîneşti).

Prin cele 40 de caiete de observaţii şi sugestii care sînt puse la dispoziţia vizitatorilor şi prin chestionarele pe grupe de mărfuri vizitatorii au posibilitatea să-şi spună părerea, şi astfel se pot cunoaşte preferinţele populaţiei.

Cel de-al IV-lea Pavilion de mostre atrage atenţia în special prin modul de expunere a exponatelor, reuşind să scoată în relief bogatele sortimente de produse expuse.

Schimbul de experienţă între consumatori şi producători, care are loc prin organizarea acestui pavilion, va contribui la îmbunătăţirea calităţii produselor. Exponatele celui de-al IV-lea Pavilion de mostre ilustrează grija partidului şi guvernului pentru ridicarea continuă a nivelului de trai al poporului nostru.

Descifrarea codului genetic care dirijează sinteza proteinelor

A. T. Balaban

Începînd din toamna anului 1961, cînd au fost publicate primele rezultate, și pînă acum — deci într-un răstimp de mai puțin de un an — a fost înfăptuită una dintre cele mai importante descoperiri ale biochimiei: descifrarea codului genetic al sintezei proteinelor.

Genetica, știința transmiterii și combinării caracterelor ereditare, lucra de mult cu noțiunea de genă. Se știa că sinteza proteinelor în celulele vii se face după un plan anumit, conținut în gene — părțile componente ale cromozomilor din nucleele celulare, care sînt păstrătorii caracterelor ereditare. Abia în ultimele decade, însă, prin identificarea genelor cu nucleoproteidele (o genă este probabil o singură macromoleculă de acid dezoxiribonucleic*), în ajutorul geneticienilor au venit metodele experimentale ale chimiei organice și biochimiei. Cu ajutorul acestor metode s-a stabilit că informația conținută de ADN asupra ordinii înșirării aminoacizilor în lanțul polipeptidic al proteinelor rezidă în ordinea celor patru baze purinice (A, G) și pirimidinice (C, T). Această informație este prezentă în macromolecula de ADN, sub forma unui cod compus din patru semne; problema era în primul rînd de a afla dicționarul acestui cod, adică de a ști cum se traduc numele celor circa 20 de aminoacizi care alcătuiesc lanțurile polipeptidice, în această scriere codificată în patru semne, și în al doilea rînd de a ști cum operează acest cod, adică cum este el «adus la cunoștința fabricii de proteine» care se găsește în citoplasmă, în timp ce genele se găsesc în nucleu.

* Se vor folosi prescurtările uzuale: ADN—acid dezoxiribonucleic; ARN—acid ribonucleic; U—uracil; T—timină; C—citosină, G—guanină, A—adenină.

În momentul de față se poate da răspunsul la ambele probleme; fără îndoială că această descoperire a unuia dintre cele mai importante secrete ale naturii vii va rămîne un eveniment științific de prim ordin.

Structura acizilor nucleici

După cum se știe, acidul dezoxiribonucleic, conținut în nucleele celulelor și reprezentat schematic prin formula (I, $R = H$), este o polinucleotidă, adică o

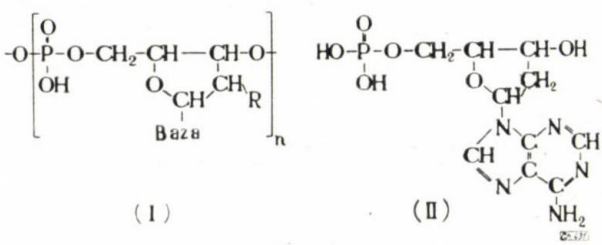


Fig. 1. Nucleotide și polinucleotide.

macromoleculă compusă din mai multe nucleotide. Nucleotidele, de exemplu (II) acidul adenilic, constau din acid fosforic, dintr-un zahar (dezoxiriboză) și dintr-o bază (una dintre cele patru baze amintite, A, G, C sau T; în formula (II) baza este A). Polinucleotidele sînt deci niște poliesteri ai acidului fosforic cu nucleozidele (combinațiile pentozelor cu bazele).

Se cunoaște și o a doua clasă de acizi nucleici, acidul ribonucleic, conținut în citoplasmă și reprezentat schematic prin formula (I, R=OH). În ribonu-

cleotide, zaharul este o altă pentoză, și anume riboza, care mai are un hidroxil liber și care, fiind apropiat în spațiu de atomul de fosfor, îi modifică mult reactivitatea; o a doua diferență între ADN și ARN constă în compoziția bazelor; în ARN cele patru baze sînt A, G, C, U, cu alte cuvinte guanina (III),

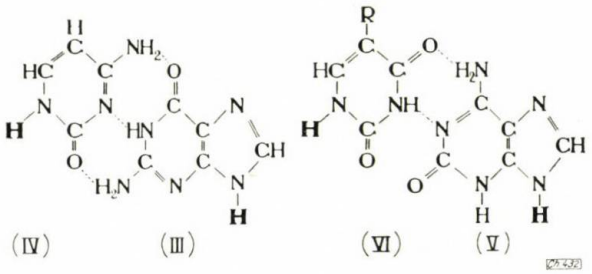


Fig. 2. Baze purinice și pirimidinice (cu **H** este indicat hidrogenul care în nucleotide este înlocuit cu carbonul pentozei).

citosina (IV) și adenina (V) există atît în ADN cît și în ARN, dar timina (VI, $R=CH_3$) există doar în ADN, iar uracilul (VI, $R=H$) doar în ARN. În formulele (III)—(VI) se observă faptul că structura chimică a acestor combinații le permite să dea legături de hidrogen puternice cînd ele sînt împerecheate C—G, A—T și A—U; acest fapt are o importanță covîrșitoare pentru multiplicarea nucleotidelor.

Întocmai ca și lanțurile polipeptidice ale proteinelor, care sînt răsucite așa ca să dea legături intramoleculare de hidrogen între grupele NH și CO (spirala Pauling-Corey), macromoleculele de acid dezoxiribonucleic sînt și ele răsucite în spirală, însă, așa cum au arătat Crick și Watson, spirala conține două macromolecule, iar legăturile de hidrogen intermoleculare mențin aceste două macromolecule paralele. Cele două macromolecule sînt una replica celeilalte, adică de-a lungul întregii catene unei baze A îi corespunde T, unei baze T îi corespunde A, unei baze C îi corespunde G, iar unei baze G îi corespunde C. Multiplicarea polinucleotidelor are loc prin separarea celor două macromolecule din spirală, după care fiecare dintre cele două macromolecule își reface prin sinteză enzimatică replica ei, obținîndu-se astfel două spirale.

Codul genetic

Această minusculă, dar foarte complicată, fabrică de proteine, care este celula vie, posedă în nucleu fișierul de « procese tehnologice » codificat în nenumăratele gene (adică spirale de ADN), iar în citoplasmă există sub forma unor formațiuni numite ribozomi « secțiile productive ». Ribozomii constau din proteine și acid ribonucleic. Cum se transmit instrucțiunile conținute în nucleu acestor ribozomi? Răspunsul a fost găsit în existența acidului ribonucleic mesager, care este replica ribonucleică a unei polidezoxiribonucleotide din nucleu și care transmite ribozomilor informația conținută în gene.

Primul cod descifrat a fost denumirea în limbajul celor patru baze ale aminoacidului fenilalanină. După cum s-a anunțat prima dată la Congresul internațional de biochimie de la Moscova din anul 1961, M. W. Nirenberg și J. H. Matthaei au introdus într-un sistem enzimatic fără celule acid poliuridilic, adică un acid ribonucleic sintetic conținînd o singură bază, și anume uracilul (corespunzînd deci unei gene ipotetice conținînd doar adenină). Analizînd proteina sintetizată de acest sistem enzimatic, cercetătorii amintiți au constatat că ea este o polipeptidă a unui singur aminoacid, și anume a fenilalaninei. Experiențe independente efectuate de F. H. C. Crick și colaboratorii săi, care au studiat mutațiile multiple ale unui virus (bacteriofagul T4), au indicat că numărul de baze ce determină un anumit aminoacid este trei și că secvența de baze din acidul ribonucleic mesager se citește fără pauze și fără suprapunere. Deci codul pentru fenilalanină este UUU.

Experiențe mai ample efectuate într-un termen foarte scurt (pentru prioritate rezultatele preliminare au fost publicate chiar în presa cotidiană) de două grupe independente (Nirenberg și Matthaei și S. Ochoa) au indicat grupele de trei baze din acidul ribonucleic mesager, care indică structura tuturor celor douăzeci de aminoacizi. Deocamdată nu se cunoaște aranjarea acestor baze în interiorul triadelor. Rezultatele de pînă acum par să arate că un anumit aminoacid (de exemplu serina sau treonina) poate fi indicat de două sau eventual mai multe triade diferite.

Dacă acest aspect este real, el complică într-o oarecare măsură codul (cod degenerat). Un fapt important și precis dovedit este că în fiecare grup

Tabela 1

CODUL GENETIC (ORDINEA BAZELOR ÎN TRIADE NU ESTE ÎNCĂ STABILITĂ)

Aminoacidul		Codul	
Denumire	Simbol	Nirenberg și Matthaei	Ochoa
Alanină	ala	UCG	UCG
Arginină	erg	UCG	UCG
Acid asparagic	asp	—	UAG
Asparagină	asp-NH_2	—	UAC, UAA
Cisteină	cys	UUG	UUG, UCG
Acid glutamic	glut	UAG	UAG
Glutamină	glut-NH_2	UCG	UCG
Glicocol	gly	UGG	UGG
Histamină	his	—	UAC
Isoleucină	ileu	UUA	UUA
Leucină	leu	UUC, UUG	UUC, UAC, nu UUG
Lisină	lys	UUA	—
Metionină	met	UGG	UAG (?)
Fenilalanină	phe	UUU	UUU
Prolină	pro	UCC (CCC?)	UCC
Serină	ser	UCG, UUC	—
Treonină	thr	—	UAC, UCC
Triptofan	try	UGG	UGG
Tirosină	tyr	UUA	UUA
Valină	val	UUG	UUG

de trei baze intră cel puțin o dată uracilul; ținînd seamă de faptul că tocmai uracilul este baza caracteristică acidului ribonucleic, se poate trage concluzia că nu este vorba de ceva întîmplător.

Codul, așa cum este cunoscut pînă acum, este arătat în tabela 1.

După cum se vede, rezultatele celor două grupe de cercetare concordă în cea mai mare parte, însă mai există unele discordanțe și unele semne de întrebare care vor fi înlăturate, fără îndoială, în viitorul imediat. Este încă neclar mecanismul chimic prin care o triadă de baze corespunde unui aminoacid: dacă triada UAG (respectiv permutările posibile) corespunde celor doi aminoacizi dicarboxilici (asparagic și glutamic), triada UGG corespunde la trei aminoacizi fără nici o înrudire chimică între ei: glicocol, metionină și triptofan.

Sinteza proteinelor

În macromolecula unei proteine, reprezentată schematic în formula (VII), resturile *R* corespunzînd celor 20 de aminoacizi determină structura și specificitatea proteinei. Diversitatea enormă a proteinelor se datorește tocmai posibilității nelimitate de variere a numărului și ordinii de aranjare a acestor aminoacizi în catena polipeptidică. O proteină este caracterizată printr-o anumită înșiruire a unor anumiți aminoacizi. Prin cercetările lui Sanger, du Vigneaud și ale altor cercetători se cunosc astăzi și au fost confirmate prin sinteze laborioase structurile mai multor proteine, ca insulina, ribonucleaza etc. Celula vie are la îndemînă un mecanism enzimatic de sinteză a proteinelor mult mai eficace, la care participă, pe de o parte, o formă solubilă de acid ribonucleic, care transportă aminoacizii (acid ribonucleic de transfer), și pe de altă parte legăturile bogate în energie ale acidului adenosin-trifosforic (ATF), care activează aminoacizii și-i face capabili de a reacționa între ei dînd legături peptidice. (Se vede că perechea purină-pirimidină A-U are un rol biologic mai important decît perechea G-G.) Astfel, aminoacizii proveniți fie din hrană (aminoacizi esențiali), fie prin sinteză (aminoacizi neesențiali) se găsesc în citoplasmă într-o formă capabilă să reacționeze. Ei nu reacționează însă la întîmplare, ci într-o ordine anumită, dirijată de procesul tehnologic, adică de acidul ribonucleic mesager. În concluzie se poate spune că pentru sinteza uneia dintre miile de proteine pe care le sintetizează în mod curent orice celulă vie se creează un tipar de viață scurtă, adică o moleculă de ARN mesager, după etalonul permanent de ADN conținut în nucleu, iar acest ARN mesager închiriază un ribozom cu sistemul lui enzimatic, care-i permite sinteza proteinei respective. Acest proces este ilustrat în figura 3, în care se arată că și sinteza polinucleotidelor se face pe seama legăturilor bogate în energie ale trifosfaților nucleozidelor (ATF, CTF, UTF și GTF).

În această prezentare succintă n-a fost posibil să se insiste asupra metodelor care au dus la descoperirea acestor rezultate: metode chimice, metoda atomilor marcați radioactiv, metode ale virologiei, ale bacteriologiei etc. În majoritatea cazurilor, un rezultat a fost confirmat prin multe metode independente. Interesant pentru unitatea științelor este faptul că majoritatea cercetătorilor care au contribuit la aceste descoperiri recente, extrem de importante pentru genetică, nu sînt geneticieni, ci chimiști sau biochimiști. Se repetă în zilele noastre succesul chimistului Pasteur, care a aplicat metodele chimiei la studiul unor probleme biologice.

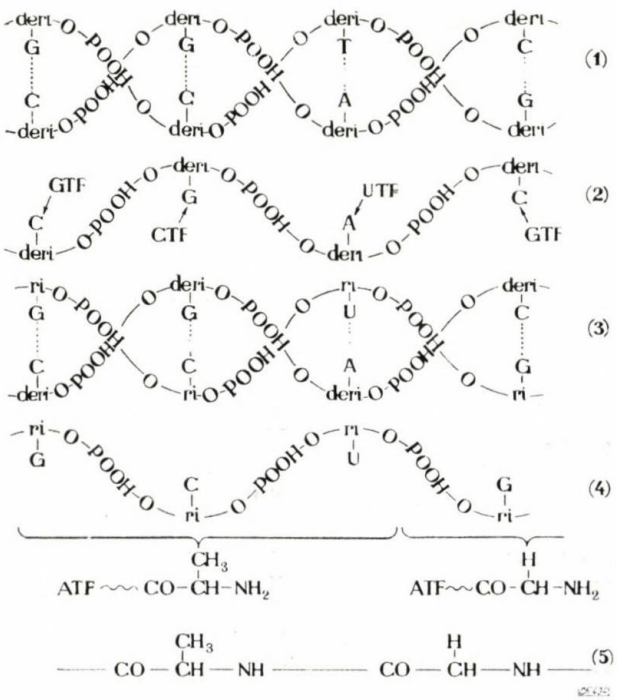


Fig. 3. Schema sintezei unei legături peptidice ala. gly.: *1* — o porțiune din spirala dublă de ADN; *2* și *3* — sinteza replicii de ARN; *4* — replica de ARN (acidul ribonucleic mesager) și determinarea aminoacizilor alanină prin triada GCU și glicocol prin triada GUG (nearătată complet); *5* — catena polipeptidică cu legătura ala. gly.; *deri* indică dezoxiriboză, iar *ri* indică riboză.

E. Grou și
Gabriela Balif

Determinarea reziduurilor de HCH și DDT prin microdozarea clorului

Problemele toxicologice ridicate de folosirea pe scară tot mai largă a tratamentelor chimice la culturile destinate alimentației constituie obiectul a numeroase cercetări și discuții pentru reglementarea pe scară internațională a toleranțelor și a metodelor de analiză.

Cu privire la toleranțe, dintre lucrările cele mai recente, dintre care citățm Frear (1960), rezoluția consfătuirii C.A.E.R. din decembrie 1960 și propunerile inspecției sanitare a U.R.S.S. publicate în « Zașcita rastenii » (1961), se constată că limitele admise pentru HCH și DDT sînt diferite, ele fiind cuprinse pentru alimente de origine vegetală între 1 și 7 mg/kg. În cazul alimentelor de origine animală, toleranțele sînt mai severe, pentru lapte în special propunîndu-se toleranța zero.

Literatura referitoare la metodica de analiză a reziduurilor de HCH și DDT este foarte vastă. Metcalf (1957) și Heinisch (1960) fac prezentarea generală, clasificarea și caracterizarea metodelor cunoscute. Pentru microdeterminarea DDT-ului, metodele colorimetrice Schechter și Haller (1944) și Stiff și Castillo (1945) sînt mult folosite; ele necesită însă reactivi greu de preparat și condiții speciale de lucru. Mai simplă este metoda Martin și Batt (1958), propusă, cu unele completări, ca metodă oficială pentru determinarea reziduurilor de DDT în alimente, de către Organizația Europeană și Mediteraneană, pentru protecția plantelor (1961). Menționăm că în timpul redactării prezentei lucrări am primit din partea O.E.P.P. procedeul de determinare a reziduurilor de DDT, pe care l-am experimentat și noi cu rezultate satisfăcătoare. Pentru HCH este cunoscută numai metoda colorimetrică Hornstein (1955).

Metodele colorimetrice, deși prezintă avantaje în ceea ce privește sensibilitatea și specificitatea, nu au înlocuit pînă în prezent metodele chimice, bazate pe determinarea clorului total. În analizele de reziduuri, metodele bazate pe determinarea clorului au avantajul de a nu necesita o purificare a extrasului de plante operație laborioasă, indispensabilă în colorimetrie. Pentru dehalogenarea insecticidelor clorurate, în lucrările lui Metcalf (1957), Beckmann și colaboratorii (1958), Sergeant (1958), Heinisch (1960) sînt date diferite perfecționări ale metodelor clasice de combustie și reducere, constînd fie în modificarea aparaturii pentru combustie, fie în introducerea unor noi reactivi; se recomandă reducerea cu sodiu metalic în diferiți alcooli sau amoniac lichid. M. Baltac (1961) a stabilit pentru analiza la scara macro a combinațiilor dienice clorurate un procedeu în care agentul de reducere este amidura de sodiu, iar ca mediu de reacție se folosește uleiul de terebentină. Reducerea cu sodiu metalic în alcool izopropilic dă rezultate bune, însă necesită precauții speciale și un timp de lucru îndelungat. Reducerea cu amidură în ulei de terebentină elimină aceste dezavantaje, dar duce la soluții finale intens colorate, care prezintă dificultăți la titrare.

Pentru titrarea ionului clor, în literatură se recomandă argentometria prin metoda Volhard sau metoda potențiometrică (Metcalf 1957, Heinisch 1960) și mercurimetria în prezență de difenilcarbazonă (Ugolnikov și Glukovskaia 1956, Miss și Copel 1959) sau de nitroprusiat de sodiu (Charlot și Bézier 1945, Liteanu 1959).

Tabela 1

DETERMINĂRI DE CLOR PRIN DIFERITE METODE DE REDUCERE

Metoda folosită	Compusul luat pentru reducere, g	Clor		Deviația standard relativă, %
		calculat, %	găsit, %	
DDT				
Stepanov	0,01782	50,01	51,68	3,8
	0,01782	50,01	50,42	
	0,01782	50,01	52,07	
Amidură în ulei de terebentină	0,01782	50,01	50,27	4,2
	0,01782	50,01	51,13	
	0,01782	50,01	52,69	
Amidură în ulei de parafină	0,01782	50,01	51,34	2,4
	0,01782	50,01	50,94	
	0,01782	50,01	49,54	
HCH				
Stepanov	0,0100	73,15	74,4	3,5
	0,0100	73,15	69,78	
	0,0100	73,15	72,10	
Amidură în ulei de terebentină	0,0100	73,15	70,47	3,7
	0,0100	73,15	73,86	
	0,0100	73,15	70,40	
Amidură în ulei de parafină	0,0100	73,15	72,32	2,2
	0,0100	73,15	75,10	
	0,0100	73,15	73,71	

În lucrarea de față s-a studiat microdeterminarea clorului în condiții corespunzătoare analizei de reziduuri pe substrat vegetal, căutîndu-se stabilirea unui procedeu de dehalogenare care să asigure scindarea completă a clorului, utilizînd reactivi accesibili, fără aparatură specială, și precizarea condițiilor optime pentru titrarea ionului clor.

Autorii au aplicat la HCH și DDT, la scara micro, reducerea cu amidură de sodiu. Pentru obținerea unor soluții finale incolore, s-a înlocuit uleiul de terebentină cu ulei de parafină. Încercările preliminare în care s-au folosit — ca solvent — diferiți alcooli cu puncte de fierbere ridicate nu au fost satisfăcătoare, scindarea clorului nefiind totală.

În tabela 1 sînt trecute rezultatele obținute cu substanțe pure prin reducere cu amidură de sodiu în ulei de terebentină și în ulei de parafină, comparativ cu reducerea cu sodiu metalic în alcool izopropilic. În toate cazurile titrarea s-a făcut potențiometric, cu azotat de argint 0,02 *n*. Pentru toate cele trei procedee, abaterile sînt aproape aceleași.

În ceea ce privește metodele de titrare, în condițiile de lucru ale autorilor, argentometria potențiometrică este la limita de sensibilitate necesară pentru microdeterminări. Folosind triodometrul RFT-TG-4, cu electrozi de argint și de calomel, la titrarea cu azotat de argint 0,01 *n*, saltul acului galvanometric nu este suficient de marcat pentru a determina corect punctul de echivalență. Din acest motiv titrările argentometrice au fost făcute cu soluție 0,02 *n*.

Titrarea mercurimetrică are avantajul că este foarte sensibilă, fără a necesita o aparatură specială. După indicațiile lui Iațîmîrski (1959), titrarea ionului clor cu azotat mercuric în prezența difenilcarbazonei se poate face într-un domeniu de *p*H cuprins între 2 și 5, ceea ce se verifică foarte bine pe clorură de sodiu în apă. S-a constatat însă că, în mediul complex rezultat de la reducere, compușii secundari prezenți în concentrație mare influențează mersul titrării și nu mai permit obținerea de valori reproductibile dacă titrarea se face în limite de *p*H atît de largi. În aceste condiții, variații de ±0,2 unități de *p*H între două soluții echivalente în clor duc la erori apreciabile. Pentru a se putea efectua titrarea este necesar să se dilueze soluțiile rezultate după dehalogenare. Dacă în proba de analizat se găsește o cantitate de clor de ordinul miligramelor, este posibil să se facă diluții succesive, avînd însă grijă să nu scadă conținutul final în clor sub limita de sensibilitate a titrării. Prezența unor reziduuri atît de mari este însă puțin probabilă în analizele curente, mai frecvente fiind cazurile cînd probele de analizat conțin o cantitate de insecticid echivalentă cu 50—300 μg clor, ceea ce nu mai permite diluții. Titrarea ionului clor trebuie efectuată direct în soluția rezultată de la reducere, al cărei volum nu trebuie să depășească 100 ml. În aceste condiții utilizarea difenilcarbazonei nu asigură rezultate reproductibile.

Din aceste motive s-a folosit ca indicator nitroprusiatul de sodiu. Reacția de precipitare a mercurului cu nitroprusiatul de sodiu este mai puțin sensibilă decît reacția de culoare cu difenilcarbazona, dar are avantajul de a nu fi influențată de variațiile *p*H-ului soluțiilor de titrat.

În tabela 2 sînt prezentate rezultatele obținute la titrarea mercurimetrică în prezența nitroprusiatului de sodiu, comparativ cu argentometria potențiometrică. S-a luat în lucru o cantitate de compus clorurat echivalentă cu 10 mg clor, care după reducere cu amidură de sodiu în ulei de parafină s-a diluat la 250 ml. S-au luat 10 fracțiuni alicote de cîte 20 ml, corespunzînd la 800 μg clor, iar după diluare la 50 ml, cinci

Tabela 2

TITRAREA COMPARATIVĂ A CLORULUI PRIN ARGENTOMETRIE ȘI MERCURIMETRIE

Cantitatea redusă, μg	Fracțiunea alicotă	Clor calculat, μg	Clor găsit, μg	
			argentometrie	mercurimetrie
10 000	1/12,5	800	816	760
	1/12,5	800	780	760
	1/12,5	800	922	763
	1/12,5	800	891	757
	1/12,5	800	851	773
Deviația standard relativă *s*, %			10	5

Tabela 3

TITRAREA MERCURIMETRICĂ A CLORULUI CU DIFERIȚI INDICATORI, ÎN SOLUȚII PROVENITE DE LA ACEEAȘI REDUCERE

DDT luat pentru reducere echivalent în μg Cl	Determinarea, numărul	Fracțiune alicotă luată pentru titrare, μg	Clor calculat, μg	Difenilcarbazonă		Nitroprusiat	
				clor găsit, μg	deviația standard relativă *s*, %	clor găsit, μg	deviația standard relativă, *s*, %
2 000	1	1/40	50	41	18	76	52
	2	1/40	50	52		67	
	3	1/40	50	44		70	
	4	1/8	250	250	8	236	12
	5	1/8	250	222		279	
	6	1/8	250	240		273	
2 000	1	1/40	50	55	12	67	34
	2	1/40	50	52		61	
	3	1/40	50	44		64	
	4	1/8	250	207	18	285	14
	5	1/8	250	225		279	
	6	1/8	250	210		274	
2 000	1	1/40	50	59	26	64	20
	2	1/40	50	55		52	
	3	1/40	50	65		49	
	4	1/8	250	273	10	230	10
	5	1/8	250	277		236	
	6	1/8	250	244		273	
5 000	1	1/100	50	41	14	70	54
	2	1/100	50	48		21	
	3	1/100	50	52		61	
	4	1/40	125	111	10	102	14
	5	1/40	125	133		122	
	6	1/40	125	115		110	
	7	1/20	250	225	7	221	10
	8	1/20	250	247		256	
	9	1/20	250	251		230	
	10	1/16	310	310	6	250	21
	11	1/16	310	303		265	
	12	1/16	310	284		270	
5 000	1	1/100	50	55	30	44	22
	2	1/100	50	52		35	
	3	1/100	50	70		52	
	4	1/40	125	115	7	110	22
	5	1/40	125	126		96	
	6	1/40	125	133		105	
	7	1/20	250	277	8	280	10
	8	1/20	250	258		242	
	9	1/20	250	247		233	
	10	1/16	310	303	11	285	6
	11	1/16	310	354		295	
	12	1/16	310	332		308	
5 000	1	1/100	50	59	28	64	24
	2	1/100	50	37		49	
	3	1/100	50	37		41	
	4	1/40	125	129	16	128	9
	5	1/40	125	148		122	
	6	1/40	125	140		110	
	7	1/20	250	306	22	250	3
	8	1/20	250	303		250	
	9	1/20	250	244		250	
	10	1/16	310	373	25	284	7
	11	1/16	310	254		304	
	12	1/16	310	—		320	
Eroarea relativă la 50 μg					21		34
Eroarea relativă la 125 μg					11		15
Eroarea relativă la 250 μg					12		10
Eroarea relativă la 310 μg					14		11
Eroarea relativă medie					15		19

Tabela 4

TITRAREA ARGENTOMETRICĂ ŞI MERCURIMETRICĂ A CLORULUI DIRECT ÎN SOLUŢIILE PROVENITE DE LA REDUCERE

Cantitatea de clor luată în lucru, μg	Argentometrie		Mercurimetrie			
			nitroprusiat de sodiu		difenilcarbazonă	
	clor găsit, μg	deviaţia standard relativă s, %	clor găsit, μg	deviaţia standard relativă s, %	clor găsit, μg	deviaţia standard relativă s, %
200	284	62	170	14	309	45
200	284		171		292	
200	71		171		234	
200	—		187		273	
200	—		174		276	
500	497	14	516	4	—	—
500	567		500		—	—
500	426		477		—	
1 000	922	10	914	10	—	—
1 000	891		936		—	—
1 000	993		917		—	—
Eroarea relativă la 200 μg			62	14		45
Eroarea peste 500 μg			12	7		—
Eroarea relativă medie 28				9	—	—

probe s-au titrat potenţiometric cu azotat de argint 0,02 *n* şi alte cinci probe cu azotat mercuric 0,01 *n*, în prezenţa nitroprusiatului. S-a constatat că eroarea determinării este mai mică la titrarea mercurimetrică.

Pentru o caracterizare completă a procedeului constînd din reducerea cu amidură de sodiu în ulei de parafină şi titrarea mercurimetrică în prezenţa nitroprusiatului de sodiu, s-au efectuat două serii de determinări. În prima serie s-a lucrat în condiţii favorabile pentru utilizarea difenilcarbazonei. Pentru reducere s-au luat cantităţi de DDT cuprinse între 2 şi 5 mg, respectiv 1—2,5 mg clor. După reducere, soluţiile filtrate au fost trecute în balon cotat de 200 ml, din care s-au luat pentru titrare volume pînă la 25 ml, care s-au diluat apoi la 100 ml pentru titrarea cu difenilcarbazonă şi la 50 ml pentru titrarea cu nitroprusiat de sodiu. Rezultatele obţinute sînt trecute în tabela 3, din care se vede că eroarea relativă medie este aproximativ aceeaşi pentru ambele procedee; sub 100 μg clor, eroarea este mai mare în cazul nitroprusiatului.

În a doua serie de determinări au fost luate pentru reducere cantităţi de DDT echivalente cu 200—1 000 μg clor, care s-au titrat direct, fără diluţii prealabile, mercurimetric — cu difenilcarbazonă şi nitroprusiat — şi argentometric — prin metoda potenţiometrică. Datele obţinute sînt trecute în tabela 4. Din examinarea lor se vede că, pentru cantităţi de clor de ordinul a 200 μg, erorile la argentometria potenţiometrică şi la mercurimetria cu difenilcarbazonă sînt foarte mari faţă de acelea care intervin în cazul mercurimetriei cu nitroprusiat. Diferenţa între mercurimetrie şi argentometrie se reduce mult cînd cantitatea de clor este de ordinul a 500 μg. Aceste constatări permit să se considere că titrarea mercurimetrică în prezenţa nitroprusiatului de sodiu este mai sensibilă decît argentometria potenţiometrică şi mai precisă decît titrarea mercurimetrică în prezenţa difenilcarbazonei.

Pe baza încercărilor comparative expuse a fost stabilit următorul procedeu de lucru:

Reducerea. Soluţia eterică conţinînd o cantitate de insecticid echivalentă cu minimum 100 μg clor se introduce într-un balon conic cu rodaj normal. Se distilă solventul pe baia de apă. Înainte de îndepărtarea ultimelor urme se introduc 3 ml ulei de parafină anhidru şi apoi se îndepărtează urmele de eter, sub curent de aer, la o temperatură de maximum 40°C. Se adaugă 0,5 g amidură de sodiu mojarată. Balonul se încălzeşte la reflux 15 min, pe o placă sau baie de nisip. Se produce o reacţie violentă cu degajare de fum şi uneori cu o flacără mică. Se lasă să se răcească, se scoate de la refrigerent, se adaugă 25 ml apă distilată şi se fierbe 10 min. Se răceşte din nou, se acidulează cu acid azotic 6 *n*, în prezenţa fenolftaleinei, şi se trece cantitativ cu apă distilată într-o pîlnie de separare de 100—150 ml. Din pîlnie, prin spălare repetată, se trece cantitativ printr-un filtru rapid într-un balon conic de 250 ml. Se alcalinizează cu 5 ml hidroxid de sodiu 20%. Se adaugă 1 ml apă oxigenată 30% pentru distrugerea sulfurilor şi decolorarea soluţiei şi se fierbe pînă la distrugerea peroxizilor şi reducerea volumului sub 50 ml. Se răceşte, se reacidulează cu acid azotic 6 *n* în prezenţa fenolftaleinei şi se filtrează printr-un filtru mediu. Volumul final al soluţiei nu trebuie să depăşească 50 ml. Soluţia obţinută trebuie să fie clară şi incoloră, sau cel mult slab gălbuie.

Titrarea ionului clor. La soluţia obţinută în modul menţionat se adaugă 0,3 ml soluţie apoasă 20% de nitroprusiat de sodiu. Se titrează cu azotat mercuric 0,01 *n* pînă la apariţia unei opalescenţe persistente care se observă mai bine pe fond negru. În aceleaşi condiţii se lucrează şi proba-martor, a cărei valoare de titrare se scade din valoarea de titrare a probei de analizat.

Factorul soluţiei de azotat mercuric se stabileşte de fiecare dată faţă de clorura de sodiu 0,01 *n*, din care se ia pentru titrare un volum cît mai apropiat de volumul de azotat mercuric 0,01 *n* consumat de proba de analizat.

Verificarea metodei. S-a lucrat cu şase probe de făină a 50 g fiecare, la care s-au adăugat cîte 250 μg HCH sau DDT, şase probe de mere a cîte 300 g şi şase probe frunze de spanac a 200 g, la care s-au adăugat cîte 500 μg HCH sau DDT. Pentru fiecare categorie de material vegetal s-au efectuat cîte trei probe-martor. Extracţia insecticidelor s-a făcut cu eter etilic, la făină şi grîu în aparat Soxhlet timp de patru ore, iar la mere şi spanac — prin spălarea materialului mărunţit în prealabil. În toate cazurile, soluţia eterică a fost ţinută pe

Tabela 5

DETERMINĂRI DE DDT ŞI HCH ADĂUGATE PE DIFERITE MATERIALE VEGETALE

Materialul folosit	Modul de extracţie	Cantitatea de material	Substanţa activă adăugată, mg/kg	Substanţa activă găsită, mg/kg	Deviaţia standard	Deviaţia standard relativă s, %
DDT						
Făină	Extracţie în aparat Soxhlet	50	5	4,5	0,61	12
		50	5	4,92		
		50	5	5,7		
Grîu		50	5	5,3	0,54	11
		50	5	4,9		
		50	5	5,7		
Spanac	Extracţie prin spălare	200	2,5	1,9	0,43	17
		200	2,5	2,4		
		200	2,5	2,4		
Mere		300	1,65	1,8	0,48	29
		300	1,65	1,5		
		300	1,65	2,3		
HCH						
Făină	Extracţie în aparat Soxhlet	50	5	4,6	0,63	13
		50	5	4,2		
		50	5	5,0		
Grîu		50	5	4,8	1,0	20
		50	5	4,0		
		50	5	4,2		
Spanac	Extracţie prin spălare	200	2,5	2,5	0,64	25
		200	2,5	1,9		
		200	2,5	1,8		
Mere		300	1,65	1,9	0,32	19
		300	1,65	2,0		
		300	1,65	1,8		
Eroarea relativă medie						18

sulfat de sodiu anhidru, pentru a se îndepărta complet apa în care se pot găsi dizolvate cloruri. S-a îndepărtat cea mai mare parte din solvent prin distilare. După reducerea volumului sub 50 ml, soluția eterică s-a filtrat în balonul de reducere, aplicîndu-se în continuare procedeul descris. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabela 5. Eroarea relativă medie este mai mare decît cea calculată pentru substanțele pure, deoarece intervine și eroarea de extracție.

Concluzii

Pentru determinarea reziduurilor de HCH și DDT pe material vegetal, se recomandă un procedeu bazat pe determinarea clorului total prin reducere cu amidură de sodiu în ulei de parafină și titrarea ionului clor cu azotat mercuric în prezența nitroprusiatului de sodiu. Procedeul propus este mai avantajos decît metodele de reducere recomandate în literatura de specialitate, prin faptul că amidura de sodiu și uleiul de parafină sînt mai ușor de manipulat decît sodiul metalic și amoniacul lichid.

Din studiul comparativ al titrării mercurimetrice în prezența nitroprusiatului de sodiu față de titrarea în prezența difenilcarbazonei, s-au obținut unele date care nu erau consemnate în literatura de specialitate și care au dus la concluzia că nitroprusiatul de sodiu dă rezultate mai bune decît difenilcarbazona, nefiind influențat de compușii secundari prezenți în soluția provenită de la reducere.

Sensibilitatea metodei, deși inferioară unor metode colorimetrice, este totuși satisfăcătoare, procedeul fiind aplicabil la determinări de reziduuri cuprinse între limitele de 1—5 mg/kg DDT sau HCH; cînd cantitatea de reziduuri este mai mică, se mărește cantitatea de material vegetal luată în lucru.

Eroarea metodei în cazul analizei unor soluții de HCH și DDT este de 9%, iar în cazul determinărilor de reziduuri de pe material vegetal este de 18%, valoare care se încadrează în ordinul de mărime al erorilor date în literatură pentru determinările de reziduuri. Atît dehalogenarea cît și titrarea se efectuează cu cea mai simplă aparatură de laborator. Un avantaj deosebit îl constituie faptul că nu sînt necesare operații speciale pentru purificarea extrasului vegetal de materii grase, ceruri și pigmenți.

Bibliografie

1. Baltac, M. Contribuții la analiza insecticidelor din grupa aldrinului. În: Rev. Chim. **12**, nr. 2, febr 1961, p. 99.
2. Beckman, H. F., Ibert, E. R., Adams, B. B. și Skovlin, D.O. Pesticide analysis, determination of total chlorine in pesticides by reduction with liquid anhydrous amonia-sodium mixture. În: J. Agric. and Food Chem. **6**, nr. 2, febr. 1958, p. 104.
3. Charlot, G. și Bézier, D. Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale. Masson, Paris, 1945.
4. Frear, D.E.H. Pesticide Handbock, 1960, College Science Publishers State College. Pennsylvania.
5. Heinisch, E. Chemische Methoden zum Nachweis oder zur Bestimmung von Pflantzenschutzmittelrückständen auf oder in pflanzlichem Erntegut. II, DDT. În: Nachr. deutsch. Pflanzenschutzdienst, Berlin, **14**, 1960, p. 1—14.
6. Heinisch, E. Chemische Methoden zum Nachweis oder zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen auf oder in pflanzlichem Erntegut, III, Hexaclorcyclohexan. În: Nachr. deutsch. Pflanzenschutzdienst, Berlin, **14**, 1960, p. 86—98.
7. Hornstein, I. Analysis of HCH. În: J. Ass. Off. Agr. Chem. **38**, 1955, p. 290—292.
8. Iațîmirski, K. B. și Berezin, B. P. Indikatorî merkurimetrii, Soobșcenie II, Difenilkarbazon. În: Ref. Jurn. Him., 1959, 30928.
9. Liteanu, C. Chimia analitică cantitativă. Volumetrie ediția a 2-a Editura tehnică, București, 1959.
10. Martin, J. T. și Batt, R. F. The determination of DDT in plant, materials and soils. În: The Analyst, **83**, 1958, p. 340—344.
11. Metcalf, R. L. Advances in pest control research. Interscience Publishers, New York—Londra, vol. I, 1957.
12. Miss, A. și Copel, O. Dozarea rapidă a clorului din mase plastice. În: Standardizarea, nr. 3, martie 1959, p. 142.
13. Schechter, M. S. și Haller, H. L. Colorimetric tests for DDT and related compounds. În: J. Am. Chem. Soc. **66**, 1944, p. 2 129—2 130.
14. Sergeant, G. A. The determination of chlorinated hydrocarbon pesticide residues in plant material. În: The Analyst, 1958, p. 335—339.
15. Stiff, H. A. și Castillo, A. A colorimetric method for the microdetermination of 2,2-bis-(*p*-chlorophenik)-1,1,1-trichloroethane (DDT). În: Science, **101**, 1945, p. 440—444.
16. Ugolnikov, M. A. și Glukovskaia, R. D. Merkurimetriceskii metod opredeleniia hlora v DDT i evo dustah. În: Ref. Jurn. Him., 1956, 65360.
17. * * * Beschluss der I. Internationalen Arbeitstagung der Arbeitsgemeinschaft « Toxikologie von Pflanzenschutzmitteln » der DAL zu Berlin (nepublicat), dec. 1960.
18. * * * Ob ogranicenii primenenia DDT. În: Zașcita rastenii ot vreditelei i boleznei, nr. 8, aug. 1961, p. 41.
19. * * * Organisation Européenne et Méditeranéenne pour la protection des plantes. Rapport du Groupe de travail sur l'analyse des résidues des pesticides, Paris, 1961.

Procedee moderne de oxidare în industria petrochimică

Folosirea reacțiilor de oxidare în industria chimică organică are o importanță economică deosebită. Aceasta pe de o parte din cauza ușurinței cu care au loc aceste reacții chiar cînd se folosește aerul și pe altă parte datorită faptului că majoritatea materiilor prime organice, inclusiv naftalina, supuse oxidării, sînt de origine petrochimică și, ca atare, accesibile în cantități practic nelimitate, avînd prețuri relativ scăzute.

Reacțiile de oxidare industriale pot fi împărțite în două grupe mari, și anume:

— oxidările cu ajutorul oxigenului molecular și

— oxidările cu ajutorul agenților de oxidare anorganici sau organici.

Prima grupă este cea mai importantă din punct de vedere industrial.

Oxidările cu ajutorul oxigenului pot fi necatalitice sau catalice, cu toate că această împărțire este oarecum arbitrară. De multe ori, reacțiile în aparență necatalitice se dovedesc a fi într-un fel sau altul totuși catalitice. De altfel, unele reacții care au loc în absența catalizatorilor sînt autocatalitice, ceea ce se manifestă prin faptul că viteza de reacție crește pe măsura formării produselor de reacție. Nu mai puțin adevărat este însă faptul că compusul care declanșează reacția autocatalitică se consumă în timpul reacției, pe cînd un catalizator veritabil rămîne, în mod practic, neschimbat.

Din punct de vedere tehnologic, se poate afirma că în majoritatea cazurilor autooxidările au loc în faza lichidă, pe cînd reacțiile catalitice de oxidare se efectuează în general în faza gazoasă. Avînd în vedere acest fapt, reacțiile de oxidare cu ajutorul oxigenului vor fi descrise în cele ce urmează după împărțirea tehnologică, prezentînd întîi oxidările în faza lichidă și apoi cele în faza gazoasă, independent dacă acestea sînt necatalitice sau catalitice.

Autooxidarea substanțelor organice este un fenomen foarte răspîndit în natură. Oxidările biologice, rîncezirea grăsimilor, deteriorarea cauciucului în prezența aerului sînt exemple bine cunoscute care demonstrează reactivitatea moleculei de oxigen, O_2. Ea reacționează în general ca un biradical .O—O., și tocmai din cauza reactivității prea mari aceste oxidări sînt oarecum nespecifice sau mai puțin specifice decît cele catalizate.

Autooxidările au loc în trei faze distincte, şi anume: faza de iniţiere, faza de propagare şi terminarea reacţiei. Autooxidarea poate fi considerată ca o reacţie de lanţ cu radicali liberi. Radicalul, care începe reacţia, se formează cu ajutorul unui iniţiator (lumina etc.):

$$RH + X \longrightarrow HX + R\cdot$$

şi reacţionează cu oxigenul prin formarea radicalului peroxi:

$$R\cdot + \cdot O-O\cdot \longrightarrow ROO\cdot$$

Acesta poate reacţiona, în faza de propagare, în diferite feluri, ca, de exemplu:

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$

iar radicalul *R*. reacţionează din nou prin formare de radicali liberi:

$$R\cdot + \cdot O-O\cdot \longrightarrow ROO\cdot$$

ceea ce înseamnă că reacţia de lanţ a început.

Reacţia de lanţ se termină prin combinarea radicalilor liberi:

$$2R\cdot \longrightarrow R-R$$

sau:
$$R\cdot + ROO\cdot \longrightarrow ROOR$$

respectiv:
$$2ROO\cdot \longrightarrow ROOR + O_2$$

La oxidările în faza lichidă se poate lucra la temperaturi relativ joase (100—200°C), din cauza concentraţiei mari a radicalilor. Temperatura joasă asigură o oarecare uniformitate a reacţiei. Căldura de reacţie poate fi uşor eliminată prin evaporarea parţială a mediului de reacţie (diluantul sau chiar produsul însuşi supus oxidării).

La oxidarea în faza lichidă a parafinelor inferioare, oxidarea butanului a căpătat recent o importanţă industrială. Butanul lichefiat se oxidează la ~ 170°C şi la presiunea de 80 at, în absenţa catalizatorilor, cu o conversie de 5%. Se obţine un amestec din aproximativ 63% acid acetic, 3,6% acid formic şi propionic şi aproximativ 30% esteri şi cetone, constînd din metil-etilcetonă, acetonă, acetat de sec-butil, acetat de etil etc.

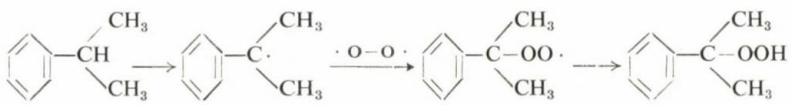
În mod similar se poate oxida direct hexanul.

La oxidarea *i*-butanului la 135°C şi la 60—70 at se poate obţine fie peroxid, fie alcool de terţiar-butil, după condiţiile reacţiei.

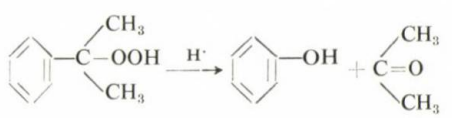
Ciclohexanul poate fi oxidat în faza lichidă în prezenţa sărurilor de cobalt, în proporţie de 50 p.p.m. Randamentele cele mai bune în ciclohexanonă şi în ciclohexanol se obţin la temperaturi de 140—145°C şi la presiuni de 8—25 at. Se lucrează cu o conversie de 5—12%.

Ca produs secundar se formează, pe lîngă alţi acizi organici bibazici (glutaric, succinic etc.), acid adipic. Din 100 kg ciclohexan se obţin 70—80 kg ciclohexanonă şi ciclohexanol, în proporţie de 1:1, 5—12% acid adipic şi 13—30 kg diferiţi alţi acizi. Atît ciclohexanona şi ciclohexanolul, cît şi acidul adipic sînt produse intermediare importante pentru sinteza nylonului.

Sinteza fenolului şi a acetonei din hidroperoxid de cumen, obţinut prin oxidarea în faza lichidă a cumenului, se execută în cantităţi de zeci de mii de tone pe an. Oxidarea are loc în mediu apos-alcalin, în prezenţa unui emulgator, la o temperatură de 70—100°C, conform schemei:



Hidroperoxidul de cumen se scindează în mediu acid în fenol şi în acetonă:

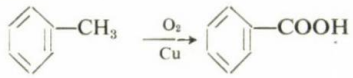


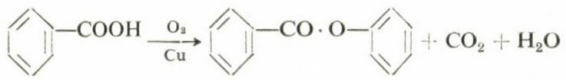
Cu toate că reacţia de formare a hidroperoxidului de cumen este considerată drept necatalitică, lucrările recente au dovedit că hidroxidul alcalin, prezent în mediul de reacţie, are un efect catalitic asupra formării radicalilor liberi, conform reacţiei:

$$ROOH + MOH \longrightarrow ROOM + H_2O\cdot$$

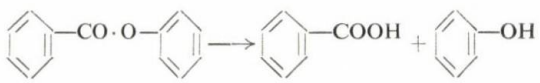
$$ROOM + ROOH \longrightarrow ROO\cdot + RO\cdot + MOH$$

La oxidarea benzenilor monoalchilaţi, cea mai mare importanţă industrială o are obţinerea acidului benzoic din toluen în faza lichidă, în prezenţa catalizatorilor de cobalt şi, mai recent, de cupru. S-a observat că la folosirea catalizatorilor de cupru se formează, ca produse secundare, cantităţi mici de fenol şi de benzoat de fenil. Prin folosirea catalizatorilor adecvaţi şi a condiţiilor de reacţie favorabile, s-a putut obţine benzoatul de fenil ca produs principal. Reacţia are loc în două etape:





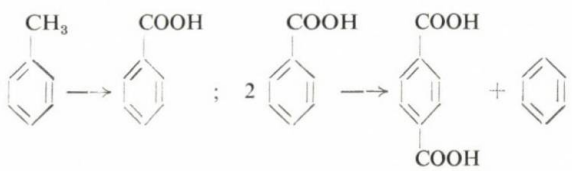
Prin saponificarea benzoatului de fenil se obţin fenol şi acid benzoic:



Este de menţionat că şi acidul benzoic a devenit recent un produs intermediar important pentru obţinerea fibrelor poliamidice, respectiv a ε-caprolactamei, prin intermediul acidului hexahidro-benzoic, care se transformă cu ajutorul acidului nitrozil-sulfuric în caprolactamă.

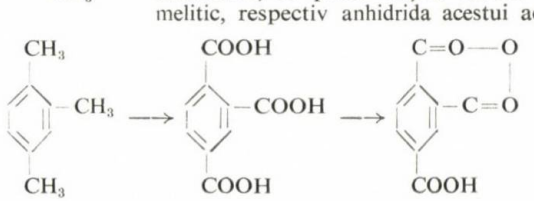
Procedeul de oxidare în fază lichidă, probabil cel mai important din punct de vedere industrial, se referă la obţinerea acizilor ftalici din dialchil-benzeni, în special din xileni. Din *o*-, *m*- sau *p*-xilen se obţin acidul ftalic, izo-ftalic sau tereftalic. Procedeul are numeroase variante, după cum se întrebuinţează drept materie primă un amestec de xileni sau un xilen individual. Amestecul din cei trei izomeri ai xilenului se oxidează într-un mediu de dizolvant organic, în prezenţa unui catalizator de cobalt, cu un adaos de bromură de mangan, la temperatura de 125—275°C şi la presiunea de ~ 40 at. Se formează cei trei izomeri ai acidului ftalic, pe lîngă unele cantităţi mici de acid benzoic, rezultat prin decarboxilarea parţială a acizilor ftalici. Aceasta este singura metodă industrială la care se obţine, într-o singură etapă, acidul tereftalic, atît de important ca materie primă, pentru sinteza fibrelor poliesterice de tip terilenă.

O metodă interesantă de obţinere a acidului tereftalic, la care nu se întrebuinţează *p*-xilenul ca materie primă, constă în oxidarea toluenului în faza lichidă în acid benzoic şi disproporţionarea acidului benzoic în benzen şi acid tereftalic:



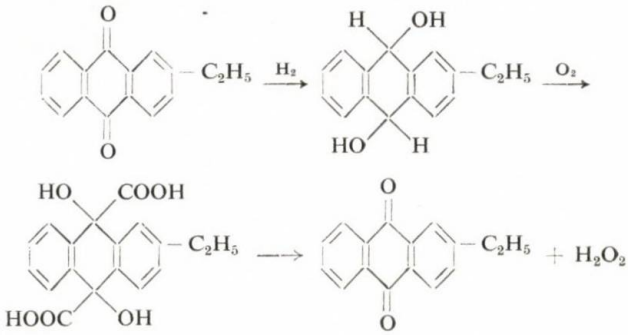
Este însă de menţionat că pentru obţinerea acidului ftalic respectiv a anhidridei ftalice nu există pînă în prezent nici o metodă satisfăcătoare de oxidare în faza lichidă.

Prin oxidarea în faza lichidă a pseudocumenului, se poate obţine acidul trimelitic, respectiv anhidrida acestui acid:

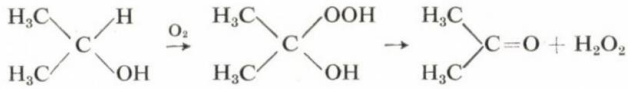


Folosirea anhidridei trimelitice se recomandă pentru fabricarea răşinilor alchidice, a plastifianţilor, a poliesterilor nesaturaţi etc.

Printr-un procedeu original se poate obține perhidrol, prin oxidarea în faza lichidă a etilantrachinonei:



În mod similar se poate obține apa oxigenată din alcool *i*-propilic, rezultînd ca produs secundar acetona:

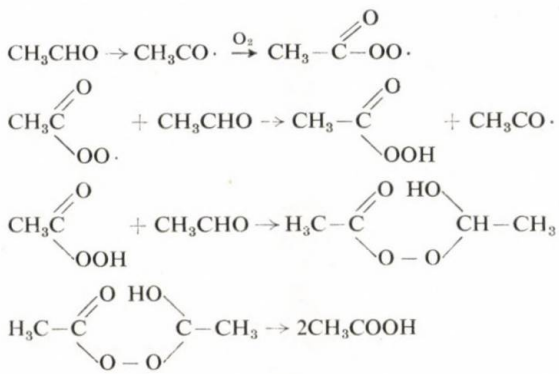


Oxidarea hidrocarburilor olefinice în fază lichidă nu a avut nici o importanță tehnică pînă în prezent. Recent însă a fost realizată pe scară industrială oxidarea etilenei în fază apoasă, în prezența unor catalizatori de clorură de paladiu cu un adaos de clorură cuprică. Se obține acetaldehida cu un randament de peste 99%, la presiuni și la temperaturi moderate. Este de menționat că procedeul devine catalitic numai atunci cînd se adaugă clorura cuprică la masa de reacție. În absența acesteia, are loc o reacție stoechiometrică între clorura de paladiu și etilena, cu formarea paladiului metalic:

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + 2HCl + Pd.$$

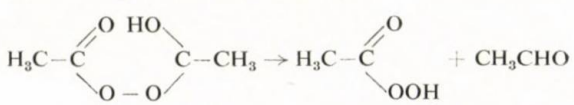
Prin oxidarea în faza lichidă a acetaldehidei se poate obține atît acidul acetic, cît și acidul peracetic. Ambele variante au o importanță industrială.

Oxidarea acetaldehidei are loc prin intermediul acidului peracetic, respectiv a monoperacetatului de acetaldehidă, într-o reacție de lanț:



Drept catalizator se întrebuințează acetatul de mangan, care catalizează descompunerea acidului peracetic, respectiv a monoperacetatului de acetaldehidă în acid acetic.

În absența completă a ionilor metalici, într-un dizolvant organic, ca de exemplu acetona sau acetatul de etil, folosind ca activator ozon, la temperatura de 0°C, se poate obține monoperacetatul de acetaldehidă, care se descompune la încălzire în vid în acid peracetic și acetaldehidă:



Acidul peracetic a devenit recent un produs industrial mult întrebuințat pentru diverse reacții de oxidare, în special la fabricarea epoxizilor superiori.

Prin oxidarea în faza lichidă cu oxigen a compușilor de alchil-aluminiu se pot obține alcooli grași superiori primari, denumiți «alfoli», prin intermediul alcoolaților de aluminiu, care dau prin saponificare alcooli primari:

$$AlR_3 + 3O_2 \longrightarrow Al(OOR)_3$$
$$Al(OOR)_3 + AlR_3 \rightarrow 2Al(OR)_3$$
$$Al(OR)_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3ROH$$

Alcoolii grași superiori primari sînt produse intermediare foarte importante pentru obținerea agenților de spălare, a produselor auxiliare textile și pentru industria de pielărie.

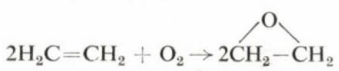
★

La oxidări în faza gazoasă se întrebuințează în majoritatea cazurilor catalizatori formați din oxizii metalelor polivalente. În cazul acestor oxidări se lucrează la temperaturi relativ ridicate (200—500°C), din cauza concentrației relativ scăzute a radicalilor.

Parafinele inferioare pot fi oxidate în faza gazoasă direct, fără catalizator. Astfel se pot obține din metan formaldehidă și metanol. La aceste oxidări în faza omogenă, ca inițiatori de reacție se întrebuințează oxid de azot, ozon, formaldehidă etc.

Prin oxidarea etanului în condiții similare, se poate obține un amestec din alcool metilic, alcool etilic, formaldehidă, acetaldehidă etc. Acest procedeu nu are pînă în prezent nici o aplicare industrială, spre deosebire de oxidarea propanului, butanului și a izobutanului. Aceste hidrocarburi se întrebuințează pe scară industrială la obținerea acetaldehidei, formaldehidei, metanolului și acetonei.

La oxidarea în faza gazoasă a etilenei, în prezența unui catalizator de argint pe suport, se formează oxidul de etilenă:

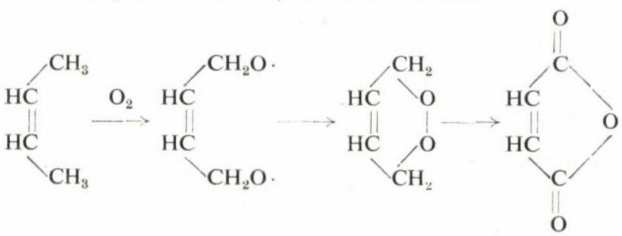


Se lucrează la 220—280°C, cu recirculare, într-un cuptor tubular. Oxidul de etilenă este un produs intermediar foarte important pentru obținerea dizolvanților, detergenților, produselor auxiliare textile etc.

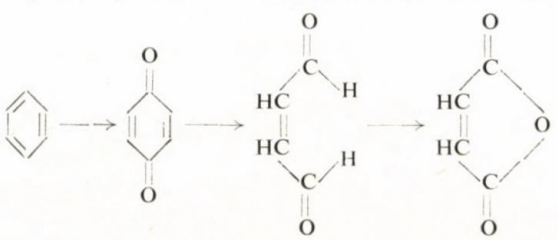
Este de remarcat că această metodă de oxidare nu poate fi aplicată în cazul hidrocarburilor olefinice superioare.

Acroleina poate fi obținută cu randamente de 50—80% prin oxidarea propilenei în fază gazoasă, asupra unui catalizator de cupru.

Din *n*-butilenă se poate obține, în prezența pentoxidului de vanadiu, la 320—380°C, anhidrida maleică:

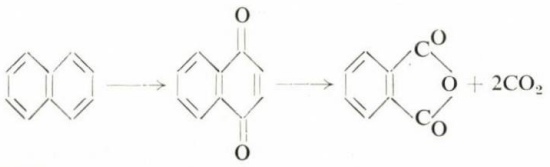


După metoda clasică însă, anhidrida maleică se obține din benzen, folosind același catalizator, la 400—500°C. Randamentul în anhidridă maleică se cifrează la ~50%. Se formează ca produse secundare acid fumaric și benzochinonă, care apare ca produs intermediar la oxidarea benzenului:



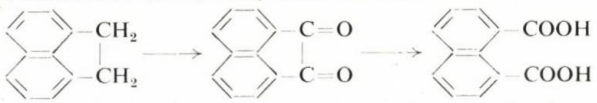
Obținerea fenolului prin oxidarea directă a benzenului în faza gazoasă a constituit obiectul a numeroase cercetări, însă, după aparență, metodele tehnologice nu sînt încă perfect puse la punct. Se întrebuințează drept catalizator cobalt, azotat de argint sau pentoxid de vanadiu la 500°C. Se obțin randamente de pînă la 70%, la o conversie de 8—10%. După o altă metodă, fenolul se obține din benzen, în prezența oxigenului, prin iradiere cu radiații de energie înaltă.

O importanță industrială deosebită are oxidarea catalitică a naftalinei în anhidridă ftalică:



Oxidarea are loc în prezența pentoxidului de vanadiu pe un suport de gel de silice, activat cu oxid de potasiu, la 380—450°C, cu un randament de 85—88%. Se formează ca produse secundare anhidrida maleică și benzochinona. Se poate lucra atît în pat fix cît și în pat fluidizat. Anhidrida ftalică este unul dintre produsele intermediare cele mai importante în industriile organice.

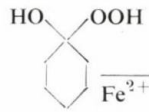
Prin oxidarea acenaftenului în fază gazoasă se formează, cu randamente foarte bune, acidul naftalic:



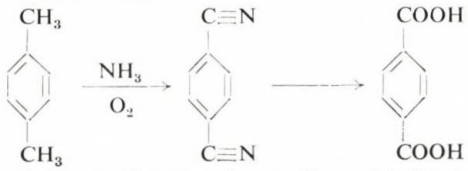
Acesta se întrebuințează ca produs intermediar la sinteza coloranților organici, precum și la obținerea plastifianților și a rășinilor poliesterice.

O reacție complexă de oxidare o constituie așa-numita amon-oxidarea, care servește la sinteza nitrililor din hidrocarburi. Această reacție este analogă sintezei binecunoscute a acidului cianhidric din metan, amoniac și oxigen, după Andrusov.

Prin amon-oxidare se poate obține nitrilul acrilic din propilenă, amoniac și aer, folosind un catalizator complex din acid fosfomolibdenic și oxid de bismut, la 380°C. Randamentul în nitril acrilic se cifrează la ~ 60%. Se formează ca produse secundare acetonitrilul, acroleina și acidul cianhidric.

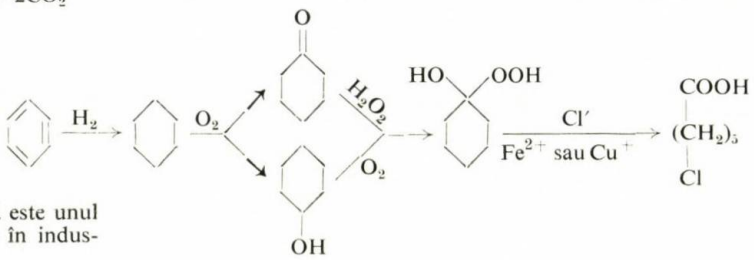


Aplicînd aceeași reacție, se pot obține din toluen benzonitril și — ceea ce este foarte important — dinitrilul acidului tereftalic din *p*-xilen, care se poate transforma ușor prin saponificare în acid tereftalic:

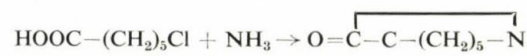


În încheiere se discută unele reacții speciale foarte interesante, recent descoperite, ale peroxizilor organici, care pot fi folosite la obținerea unor produse intermediare utilizate la fabricarea fibrelor poliamidice.

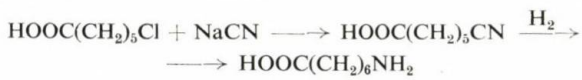
Dintr-un amestec de ciclohexanonă și ciclohexanol se poate obține peroxidul de ciclohexan, care se transformă în prezența acidului clorhidric, folosind drept catalizator ioni feroși sau cuproși, în acid ε-clor-capronic, cu randamente de >90%. Ciclohexanona și ciclohexanolul se obțin fie direct din ciclohexan, fie din benzen, prin intermediul ciclohexanului:



Acidul ε-clor-capronic poate fi transformat fie în ε-caprolactamă:

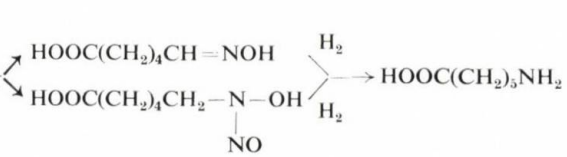


fie în acidul ω-amino-enantic:

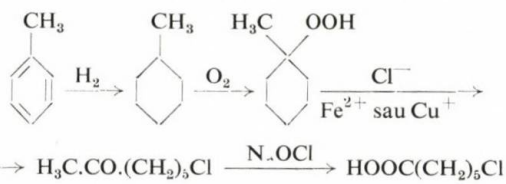


care se întrebuințează la fabricarea nylonului-7.

Peroxidul de ciclohexan reacționează, între altele, și cu oxidul de azot, cu formarea unor compuși intermediari care pot fi ușor transformați, prin hidrogenare, în acid ε-amino-capronic:



Din metilciclohexan, respectiv din toluen, se poate obține, de asemenea, acidul ε-clor-capronic, respectiv ε-amino-capronic:



Rămîne de văzut în ce măsură vor putea fi aplicate aceste reacții noi în industrie.

CRONICĂ

Între 16 și 24 iulie 1962 a avut loc la Institutul Batelle din Geneva (Elveția) simpozionul internațional cu tema: *Proprietățile locale ale cristalelor perfecte.*

Scopul simpozionului a fost discutarea problemelor fundamentale legate de starea solidă, întrunind fizicieni și chimiști din învățămînt și industrie. Dintre referatele susținute la simpozion menționăm următoarele: chimia cuantică și fizică a stării solide; legăturile chimice în solide, limitele de eroare ale valorilor proprii și speranța matematică a valorilor operatorilor hermitieni; observarea directă a defectelor de rețea în metale; progrese recente referitoare la justificarea teoretică a aproximației la un electron; proprietățile cristalelor ionice prin cercetări în infraroșu depărtat, fenomene de rezonanță în solide.

De asemenea au fost prezentate 19 comunicări tehnice referitoare la aspectele specifice ale temelor menționate anterior și pornind de la metode noi de preparare a materialelor semiconductoare la tratarea matematică a vibrațiilor forțate.

Din discuțiile care au avut loc au reieșit numeroase păreri noi, deosebit de interesante. Astfel, discuția asupra aproximației date de operatorul cu un electron la descrierea sistemelor cu mai mulți electroni în mecanica cuantică a scos în evidență faptul că deși configurațiile orbitale permit o bună clasare și caracterizare a nivelurilor de energie, totuși matricele de densitate de ordinul doi dau o imagine cu totul diferită. O altă sugestie se referă la o teorie unitară care permite stabilirea bazelor numeroaselor metode existente în prezent pentru calcularea limitelor inferioare ale valorilor proprii ale operatorilor hermitieni; s-a arătat modul cum această teorie unitară se aplică la sisteme moleculare complexe.

Închiderea tîrgului de toamnă de la Leipzig 1962

Anul acesta, tîrgul de toamnă de la Leipzig a avut loc între 2 și 9 septembrie.

Prezența președintelui Consiliului de Stat al R.D.G., Walter Ulbricht, a dele-

gaţiilor guvernamentale ale ţărilor socialiste şi a unor personalităţi din viaţa politică şi economică din ţările nesocialiste au prilejuit discuţii politico-comerciale ample şi fructuoase asupra problemelor internaţionale politice şi economice, şi în special asupra întăririi şi lărgirii comerţului între ţări.

Desfăşurarea cu succes a tîrgului de mostre de la Leipzig în anul 1962 s-a oglindit în marea circulaţie de mărfuri. După cifrele aproximative, la încheierea tîrgului s-a constatat că volumul circulaţiei de mărfuri a Comerţului exterior al R.D.G. s-a ridicat la 3 321 milioane mărci germane. Din volumul acesta, 2 410 milioane mărci germane sînt atribuite schimbului de mărfuri cu ţările socialiste şi 911 milioane, schimbului cu ţările nesocialiste.

Planul iniţial de încheiere a contractelor de vînzare-cumpărare cu ţările nesocialiste în valoare de 700 mil. mărci germane a fost depăşit cu 211 mil. mărci. Contractele de export au fost încheiate la valoarea de 1 954 mil. mărci germane. Dintre aceste contracte, valoarea de 1 252 mil. mărci germane reprezintă comerţul cu ţările socialiste şi 692 mil. mărci, cu ţările nesocialiste. Contractele de import se ridică la valoarea aproximativă de 1 367 mil. mărci, dintre care 1 148 mil. mărci cu ţările socialiste şi 219 mil. mărci cu celelalte ţări. La tîrgul de mostre din 1962 au expus 6 450 de participanţi din 49 de ţări, pe o suprafaţă de 114 500 m². R.D.G. a ocupat 94 800 m², celelalte ţări socialiste 6 200 m², iar ţările nesocialiste, 13 500 m². În ciuda măsurilor oficiale şi neoficiale luate contra expozanţilor şi vizitatorilor în Germania occidentală şi în Berlinul de vest, 521 de expozanţi din R.F.G. au participat anul acesta la tîrgul de mostre de la Leipzig, iar numărul vizitatorilor s-a ridicat la 7 250. Aceasta este o dovadă a interesului pe care cercurile economice şi comerciale din Germania occidentală îl au faţă de comerţul cu R.D.G. şi cu alte ţări socialiste.

Tîrgul de mostre din anul 1962 a fost caracterizat printr-un spirit de colaborare internaţională dovedit de numărul mare al ţărilor expozante, al vizitatorilor şi de diversitatea cererilor şi a ofertelor. Tîrgul a întărit prestigiul R.D.G. bazat pe politica externă de pace şi pe puterea economică crescîndă. Ofertele şi cererile de mărfuri de consum şi de utilaje au subliniat rolul R.D.G. de partener comercial interesant şi multilateral pentru ambele pieţi economice mondiale.

Expoziţia R.D.G. şi a altor ţări socialiste a reflectat succesele şi progresele economice, tehnice şi ştiinţifice şi puterea economică crescîndă a sistemului socialist.

Nivelul tehnic înalt şi calitatea producţiei economice socialiste a R.D.G. au atras atenţia economiştilor şi cumpărătorilor din ţările socialiste şi nesocialiste.

Tîrgul de mostre din anul 1962 a adus o contribuţie la întărirea comerţului internaţional, reînnoind legături preţioase pentru dezvoltarea comerţului dintre Est şi Vest, şi la consolidarea coexistenţei paşnice.

Tîrgul internaţional de la Brno

Timp de două săptămîni, oraşul cehoslovac de veche tradiţie industrială Brno a găzduit cel de-al patrulea tîrg internaţional. Prin specializarea sa în construcţiile de maşini, tîrgul de la Brno a devenit una dintre cele mai importante manifestări de acest gen din Europa.

Gama largă de produse expuse — însumînd un tonaj de peste 8 000 000 kg —, ca şi dispunerea exponatelor pe grupe de producţie au prilejuit vizitatorilor o amănunţită trecere în revistă a producţiei mondiale de construcţii de maşini.

Dintre cele 12 grupe cîte a cuprins tîrgul, un loc de prim ordin l-a ocupat grupa maşinilor şi utilajelor pentru industria chimică. Aceste exponate s-au numărat printre produsele cele mai remarcabile ale tîrgului.

Cu titlu de « noutate », întreprinderile cehoslovace de specialitate au prezentat polimerizatorul tip 16 m3 şi coloana rotativă de degazeificare Latex CP.

În domeniul prelucrării materialelor plastice, ca un produs interesant al industriei cehoslovace s-a impus presa verticală CSP 500/40.

Bogat reprezentată la tîrg a fost şi producţia cehoslovacă a aparatelor de reglare şi măsură. Aceste aparate găsesc o largă întrebuinţare în industria de chimizare a petrolului, în întreprinderile producătoare de cauciuc sintetic, de alcool, de fibre artificiale, în toate instalaţiile de automatizare complexă şi individuală. Principalele noutăţi în acest domeniu le-au constituit un contor-releu pneumatic, un regulator pneumatic de program (destinat reglării proceselor tehnologice care se desfăşoară după un program stabilit în prealabil), aparatul Multograf II pentru determinarea *p*H şi altele.

Alături de acestea au fost expuse echipamente pentru industria chimică fabricate în U.R.S.S., în R.D.G. şi în R.P.U.

Nota dominantă a construcţiilor de maşini pentru industria chimică — aşa cum s-a reflectat ea la Brno — au imprimat-o maşinile de prelucrare a materialelor plastice. Aproape toate ţările mari producătoare au expus asemenea maşini.

Dintre acestea menţionăm: maşini pentru prelucrarea materialelor plastice, instalaţii automate pentru transportul pneumatic al materialelor plastice sub formă de pudră şi granule, maşini de extrudere şi material auxiliar pentru fabricarea tuburilor, amestecătoare, spălătoare de cauciuc şi materiale plastice, reactoare continue, instalaţii complete pentru industria de coloranţi, maşini de imprimat filme din materiale plastice, instalaţii de înaltă presiune pentru încercarea ţevilor, instalaţii pentru impregnarea hîrtiei, pentru turnarea răşinilor, pentru emailarea firelor şi acoperirea cablurilor, maşini pentru prelucrarea materialelor termoplastice, maşini şi utilaje de turnat prin injecţie, maşini pentru fabricarea din materiale plastice a buteliilor şi corpurilor goale, aparate de reglare automată a proceselor chimice, dozatoare de precizie, aparate pentru determinarea *p*H, utilaj pentru fabricile de hîrtie şi cartoane, diferite tipuri de maşini de extrudere pentru materiale plastice şi cauciuc, unităţi M.A.S. pentru producţia de fibre, răşini sintetice, bitum, emulsionanţi, pompe centrifuge şi pompe cu sistem circular, cromatografe pentru laboratoare şi industrie, porozimetre cu presiune de mercur, aparate pentru măsurarea punctului de inflamare, maşini automate pentru fabricarea fiolelor, instalaţii pentru producţia de folii din materiale sintetice, diferite alte tipuri de utilaje chimice.

Actualitatea chimiei în ştiinţa şi tehnica mondială a fost relevată şi de faptul că deschiderea oficială a tîrgului a fost « prefaţată » de o importantă manifestare tehnico-ştiinţifică: primul Congres de lucrări inginereşti, construcţii de maşini şi automatizări în domeniul chimiei.

informaţii economice

ŞTIRI DIN R. S. CEHOSLOVACĂ

În anul 1961, producţia de acid sulfuric a crescut cu 8,3% în comparaţie cu anul 1960, atingînd 599 000 t, iar cea de îngrăşăminte fosfatice a crescut cu 13,9%, atingînd 167 400 t P_2O_5. Producţia de îngrăşăminte azotoase a crescut în anul 1961 cu 2,9% în comparaţie cu anul 1960, atingînd 167 400 t N. Producţia de materiale plastice a crescut în aceeaşi perioadă cu 18%, atingînd în 1961 68 900 t, iar cea de fibre chimice a atins 69 000 t, reprezentînd o creştere de 11,3% faţă de anul 1960. Producţia de policlorură de vinil a atins în anul 1961 18 100 t, crescînd cu 79,2% faţă de anul 1960.

În cadrul planului de dezvoltare a industriei chimice cehoslovace, investiţiile în anul 1961 acordate acestui sector industrial au fost cu 35% mai mari decît în anul 1960. În cursul anului 1961 au fost construite trei noi uzine de acid sulfuric de contact folosind ca materie primă sulful din zăcămintele recent descoperite în R. P. Polonă.

ŞTIRI DIN R. P. POLONĂ

La Combinatul de azot Dzerjinski a intrat în funcţiune o nouă instalaţie pentru fabricarea acidului azotic cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an. Producţia de acid azotic a R. P. Polone a crescut într-un deceniu de peste şase ori, de la 104 000 t în 1950 la peste 600 000 t în 1960.

La Combinatul chimic din Oswiecim au fost puse în funcţiune în acest an două noi instalaţii moderne, una de metanol

și alta de acetat de etil. Instalația de metanol menționată este a treia instalație de acest tip intrată în producție în ultimul timp. La sfîrșitul anului 1960 a fost pusă în funcțiune o instalație de metanol cu o capacitate de producție de 10 000 t/an, iar în cursul anului 1961 o a doua instalație.

ȘTIRI DIN R. P. UNGARĂ

Producția industriei chimice din R. P. Ungară a crescut în anul 1961 cu 20% față de anul 1960. Acest indice ridicat de creștere se datorește faptului că producția industriei de medicamente — ca ramură a industriei chimice — a marcat în anul 1961 o creștere de 50% față de anul anterior. Pentru principalele produse chimice dinamica producției în anul 1961 a fost următoarea:

Producția de acid sulfuric a crescut cu 13,4%, atingînd 186 300 t, cea de hidroxid de sodiu cu 11,9%, atingînd 18 800 t, cea de îngrășăminte azotoase cu 18,2%, atingînd 330 100 t. Producția de policlorură de vinil a crescut cu 65,5%, atingînd 321 t. În cursul anului trecut a fost pusă în funcțiune, la Combinatul de superfosfat de la Szolnok, o instalație nouă de acid sulfuric cu o capacitate de producție anuală de 120 000 t. O instalație de superfosfat cu o capacitate de producție anuală de 200 000 t va intra în producție în cursul anului viitor. O altă instalație de acid sulfuric se află în curs de construcție în apropierea primei. Aceasta va fi pusă în funcțiune în anul 1964 și va funcționa cu sulf elementar din R. P. Polonă.

ȘTIRI DIN R. P. BULGARIA

Producția industriei chimice a R. P. Bulgaria a crescut în anul 1961 cu 12% față de anul 1960. La acid sulfuric s-a realizat o creștere de 42,2%, atingîndu-se o producție de 192 000 t, iar la hidroxidul de sodiu s-a realizat o creștere de 5,5%, atingîndu-se o producție de 19 000 t. Creșteri importante s-au obținut la îngrășămintele chimice. Astfel producția de îngrășăminte fosfatice a crescut cu 37%, atingînd 56 000 t P_2O_5, iar cea de îngrășăminte azotoase a crescut cu 5%, atingînd 88 000 t N.

LABORATOR

Determinarea concentrației coloranților de sulf prin bisulfitare

C. Călin și Valeria Săndulescu
Laboratorul central coloristic

Printre primele realizări ale industriei de coloranți din R.P.R. se numără și sinteza unor coloranți de sulf.

Sortimentul ales asigură vopsiri cu rezistențe bune, iar produsele realizate au procese tehnologice relativ simple, folosind intermediari uzuali.

Cu toate că industria mondială de coloranți de sulf are o vechime mare și fabricația acestor produse este cunoscută, chimismul lor rămîne și astăzi cu multe probleme mai puțin clarificate.

Din aceste motive, în cadrul Laboratorului central coloristic s-au studiat mai multe probleme de cercetare privind sortimentul coloranților de sulf. Dintre aceste probleme s-a acordat o atenție deosebită studierii asigurării, printr-un control riguros, a calității uniforme a produselor fabricate.

Se știe că în secțiile producătoare la șarjele consecutive variază întotdeauna concentrația și nuanța. Secțiile de finisare a coloranților tipizează produsul final cu electroliți la un nivel constant de concentrație și corectează nuanța la nevoie prin amestecare cu diferiți coloranți. Stabilirea concentrației șarjelor din hala de fabricație este deci o operație importantă și influențează în mod hotărîtor calitatea producției.

Concentrația coloranților de sulf se determină în general prin vopsiri comparative. În medie, precizia aprecierii vizuale a diferențelor de concentrație prin vopsire nu este mai mare de $\pm 5\%$.

În cazul coloranților de sulf, această precizie este și mai mică, deoarece nuanțele lipsite de vioiciune ale majorității coloranților de sulf și epuizarea slabă a băilor de vopsire provoacă apariția unor erori la analiză, care în unele cazuri ating un procent de 10%.

Conducerea rațională a proceselor de finisare a coloranților trebuie să asigure menținerea calității producției la un nivel constant, necesitînd deci metode analitice mai precise.

În lucrarea de față se expune o metodă originală de dozare a coloranților de sulf, elaborată pentru uzul fabricilor producătoare.

Dozări analitice ale coloranților de sulf cunoscute pînă în prezent. În standardul de stat pentru colorantul Negru de sulf [1] este dată o metodă care poate fi extinsă și pentru alte produse din sortimentul coloranților de sulf.

Principiul metodei constă în oxidarea coloranților de sulf cu bicromat de potasiu în mediu acid. Consumul de reactiv este direct proporțional cu concentrația în substanță organică a produsului analizat. Pentru măsurarea necesarului de bicromat de potasiu la oxidarea coloranților de sulf, se execută două determinări.

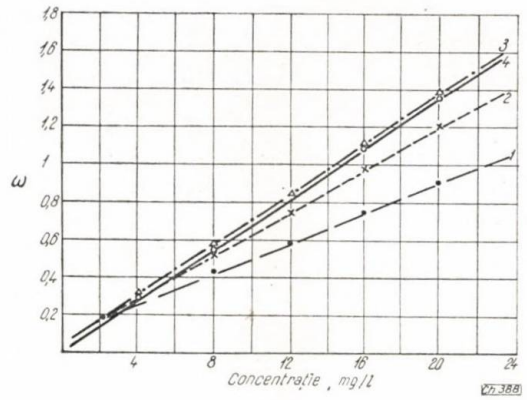


Fig. 1:

1 — Brun de sulf D 250 %, C. I. 53245; *2* — Albastru închis de sulf V 250%, C. I. 53235; *3* — Verde de sulf A 200%, C. I. 53571; *4* — Albastru de sulf FBL 150%, C. I. 53470.

Se măsoară consumul de oxidant la o probă care conține colorantul de sulf și sulfura de sodiu necesară la dizolvare. Proba se repetă pe aceeași soluție după precipitarea colorantului cu sulfat de magneziu. Diferența dintre cele două încercări corespunde necesarului de bicromat pentru oxidarea colorantului propriu-zis.

Indicele de bicromat, care reprezintă cantitatea de bicromat de potasiu, în grame, utilizată pentru oxidarea a 1 g colorant, variază funcție de conținutul în substanță organică, care nu întotdeauna este identic cu colorantul propriu-zis.

Recent a fost publicată în literatura de specialitate [2] o lucrare privind determinări colorimetrice asupra concentrației coloranților de sulf. Metoda propusă folosește dimetilformamida pentru colorimetrarea soluțiilor de coloranți de sulf.

În prima fază a lucrărilor noastre efectuate la Laboratorul central coloristic s-a încercat verificarea metodei menționate. Au fost colorimetrați, în condițiile lucrării citate, mai mulți coloranți din sortimentul fabricat în țara noastră, obținîndu-se rezultate corespunzătoare. S-a lucrat cu un fotocolorimetru Pulfrich cu Elfo pe filtrul de absorbție maximă.

În aceste condiții, variația densității optice funcție de concentrație a corespuns legii Lambert-Beer.

S-a verificat asociația moleculară a coloranților citindu-se la colorimetru pe cuve diferite soluții de concentrații diferite. Soluțiile nu prezintă asociație moleculară atunci cînd o soluție de concentrație dublă dă aceeași valoare a densității optice pe o cuvă cu grosimea stratului de lichid pe jumătate.

S-au verificat cifrele respective pentru coloranții analizați și s-a constatat că soluțiile respective nu prezintă asociație moleculară.

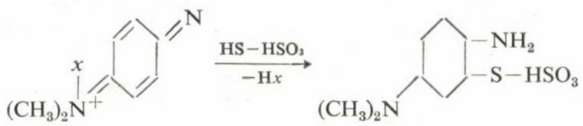
Cu toate acestea, metoda nu a putut fi extinsă pentru întreg sortimentul coloranților de sulf. Încercările efectuate nu au dat rezultate corespunzătoare în cazul coloranților obținuți prin coacere.

În continuare s-a căutat un solvent corespunzător, de asemenea incolor, pentru a putea caracteriza coloranții de sulf. Încercările de a înlocui solventul au dat rezultate negative. Între solvenții încercați au fost carbonatul de etilenă, piridina, ciclohexanolul, tetralina etc.

Efectuarea bisulfitării coloranților de sulf

Procedeul de transformare a coloranților de sulf în compuși solubili în apă pentru purificarea lor prin tratare cu bisulfit [3, 4, 5] a fost descris în literatura de specialitate încă de mult timp. Mecanismul proceselor chimice care au loc prin această transformare nu a fost pe deplin lămurit. Pare însă a fi verosimilă formarea grupelor tiosulfonice $S-HSO_3$. Produsele obținute sînt complet solubile în apă, sînt lipsite de afinitate față de fibrele celulozice și au stabilitate variabilă în mediu acid.

La *p*H alcalin, produsele bisulfitate regenerează colorantul de sulf inițial. Operația de bisulfitare a coloranților de sulf a fost executată la început în vederea purificării acestor coloranți [6]. S-au obținut soluțiile acizilor tiosulfurici ai leucoderivaților, din care după filtrare s-au reprecipitat coloranții de sulf inițiali. Formarea acizilor tiosulfurici este, de asemenea, descrisă prin acțiunea acidului anhidro-*N*-piridin sulfonic asupra tiofenolului sau prin acțiunea acidului tiosulfuric asupra unor compuși cu structură chinoidă [7, 8]:



Sărurile alcaline ale acidului fenoltiosulfuric dau soluții apoase stabile și în mediu acid. Prin ridicarea temperaturii are loc o hidroliză și reapare compusul cu grupe sulfhidril libere.

Din cele arătate se poate deduce că formarea acizilor tiosulfurici ai coloranților de sulf are loc prin acțiunea sulfitului și bisulfitului fie asupra grupelor sulfhidrilice, fie asupra nucleelor chinonice. În acest din urmă caz, reactivul acționează și ca reducător.

Zerweck [9] și colaboratorii au publicat cercetări fundamentale privind structura coloranților de sulf. După acești autori, coloranții de sulf care se obțin prin prăjire cu sulf, mai ales cei obținuți din amine aromatice, au asigurată solubilitatea leucoderivaților prin grupările sulfhidril, care provin de la scindarea punților disulfitice. Structura lor poate fi liniară sau ramificată, simetrică sau asimetrică.

Coloranții de sulf cu cicluri tiazonice, care se obțin prin sulfurizarea chinonimidelor în soluții apoase sau hidroalcoolice, se dizolvă în apă sub formă de leucoderivați, mai ales prin reducerea ciclurilor chinonice.

Este deci de presupus ca aceste categorii de coloranți să aibă o comportare diferită față de bisulfit.

În cazul coloranților de sulf care se obțin prin prăjire, formarea acizilor tiosulfurici nu poate fi asigurată decît după transformarea pigmentului inițial în leucoderivat.

Reducerea prealabilă acțiunii bisulfitului nu este necesară pentru coloranți care se obțin prin sulfurizare în mediu apos sau hidroalcoolic.

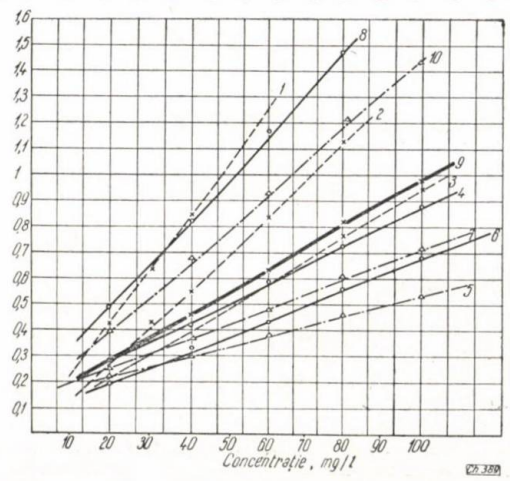


Fig. 2:

1 — Galben de sulf K 200%, C. I. 53075; *2* — Portocaliu de sulf G 200%, C. I. 53050; *3* — Brun de sulf D 250%, C. I. 53245; *4* — Brun de sulf 5 R 150%, C. I. 53710; *5* — Kaki de sulf MG 200%, ; *6* — Verde de sulf O 200%, C. I. 53165; *7* — Verde de sulf A 200%, C. I. 53571; *8* — Albastru închis de sulf V 250%, C. I. 53235; *9* — Albastru de sulf FBL 150%, C. I. 53470; *10* — Negru de sulf PA 150%, C. I. 53185.

Culoarea definitivă a soluţiilor acizilor tiosulfurici ai coloranţilor de sulf depinde de sistemul cromoforic al pigmentului şi de starea lui de oxidare.

Într-un brevet [10] se arată că soluţiile obţinute după bisulfitare trebuie oxidate într-un curent de aer, apă oxigenată sau alt oxidant. După această operaţie, produşii pot fi evaporaţi, stabilitatea soluţiilor fiind mărită. Oxidarea compuşilor bisulfitici este în majoritatea cazurilor însoţită de virarea nuanţei soluţiilor.

Compuşii bisulfitici ai coloranţilor de sulf au găsit în ultimii ani o aplicare nouă în industria textilă. Prin intermediul lor s-a putut asigura un sortiment de coloranţi care pot vopsi uniform ţesături din fibre celulozice cu afinitate diferită. Se obţin vopsiri foarte bine pătrunse. Coloranţii respectivi pot găsi o utilizare şi în imprimeriile de bumbac [11].

Este de menţionat propunerea de a utiliza coloranţi azoici solubilizaţi prin grupe tiosulfurice la vopsirea lînei. Coloranţii azoici cercetaţi, care au în molecula lor grupe tiosulfurice, reacţionează covalent cu cistina şi grupele sulfhidrilice ale lînei. Se formează bisulfuri insolubile, care manifestă o rezistenţă mărită la spălat [12].

Încercările efectuate de autori au avut ca scop adaptarea reacţiei de bisulfitare la analiza concentraţiei coloranţilor de sulf, prin elaborarea unei metode de lucru analitice. Soluţiile au fost verificate în ceea ce priveşte menţinerea legii Lambert-Beer.

Cercetările efectuate au fost îndreptate în primul rînd pentru găsirea unei metode de lucru valabile pentru toţi coloranţii de sulf, pentru a nu aplica prescripţii distincte de bisulfitare pentru fiecare colorant în parte. S-a elaborat o metodă generală prin transformarea în prealabil a colorantului de sulf insolubil, cu ajutorul sulfurii de sodiu, în leucoderivatul respectiv. Leucoderivaţii obţinuţi au fost apoi bisulfitaţi.

Prin încercări sistematice s-a stabilit că timpul necesar pentru o bisulfitare completă nu trebuie să fie mai mare de 15—30 min; *p*H-ul maxim pentru bisulfitare este ~ 6,75; peste această limită nu se mai obţine o solubilizare perfectă.

Densitatea optică a soluţiilor este influenţată de temperatura de bisulfitare, o diferenţă de ±5°C putînd determina o variaţie de 8—10% a densităţii optice.

Prescripţiile de bisulfitare care au dat rezultate optime şi perfect reproductibile sînt următoarele: temperatura — 95°C; durata — 15 min; *p*H = 6,75.

S-a lucrat cu 0,2 g colorant, care s-a dizolvat la fierbere în cantitatea necesară de sulfură de sodiu (conform cartelei). Leucoderivatul obţinut a fost bisulfitat cu 2 ml bisulfit soluţie 36%. După bisulfitare, soluţiile s-au diluat la 100 ml. Pentru fotocolorimetrare s-a lucrat în cinci diluţii pentru situarea reacţiei în domeniul de densitate optică 0,3—1,5.

Lucrîndu-se în condiţiile arătate, s-au obţinut rezultatele consemnate în figura 2.

Din figura 2 se poate constata că soluţiile obţinute au verificat legea Lambert-Beer. La micile abateri se poate lucra pe baza curbei de etalonare.

A fost stabilită precizia metodei efectuîndu-se determinări de densităţi optice pentru şase probe obţinute cu colorantul Albastru închis de sulf. Rezultatele au arătat o reproductibilitate perfectă. În toate cazurile s-a obţinut o extincţie de 1,8 pe filtrul maxim.

Metoda de determinare a concentraţiei coloranţilor de sulf prin bisulfitare este aplicată în Laboratorul central coloristic pe scară largă de mai mult timp şi rezultatele sînt totdeauna concludente cu determinările obţinute prin vopsiri comparative. Se obţin diferenţe între 10 şi 15% numai atunci cînd nuanţa probei diferă de cea a etalonului.

Tipizarea coloranţilor de sulf pe baza determinărilor de concentraţie prin bisulfitare asigură o uniformitate a livrărilor şarjelor consecutive.

Limita metodei de determinare a concentraţiei coloranţilor de sulf prin bisulfitare. În continuare s-a încercat cercetarea, prin intermediul bisulfitării, a unei serii de probleme legate de aplicarea coloranţilor de sulf; între acestea amintim: « Înmagazinarea coloranţilor de sulf» şi « Determinarea concentraţiei coloranţilor în baia de vopsire».

Printr-un proces complicat de oxidare, coloranţii de sulf se degradează în timp. Fenomenul este de mult cunoscut şi descris în literatura de specialitate [13, 14].

Cu ocazia verificării unor serii de încercări de depozitare s-a constatat că densităţile optice ale soluţiilor obţinute prin bisulfitare nu mai sînt în aceste cazuri proporţionale cu concentraţiile tinctoriale ale coloranţilor înmagazinaţi timp îndelungat.

Astfel, o probă din colorantul Verde de sulf 0, înmagazinat timp de 12 luni în anumite condiţii, s-a degradat complet nemaiavînd putere tinctorială. Cu toate acestea, concentraţia determinată prin bisulfitare nu a indicat nici o schimbare faţă de proba iniţială.

Rezultatele obţinute de autori sînt în perfectă concordanţă cu constatările lui I. A. Gurvici şi I. L. Hmelniţkaia [14], care arată că pigmentul Negru de sulf îşi menţine puterea tinctorială în vopselele frecate, chiar şi după îmbătrînire. Degradarea coloranţilor de sulf nu implică deci o reacţie chimică a sistemului cromoforic.

Randamentul scăzut la vopsire se datoreşte după aceşti autori micşorării grupelor care conferă solubilitatea colorantului prin reducere.

Avînd în vedere că se presupune că aceleaşi grupe au un rol şi la bisulfitare, deci micşorarea acestor grupe ar trebui să se manifeste şi la solubilizarea prin bisulfitare, mecanismul acestui fenomen rămîne în prezent încă inexplicabil.

Neaşteptat a fost, de asemenea, rezultatul neconcludent obţinut la determinările de concentraţie prin bisulfitare a coloranţilor în băile epuizate după vopsire.

Dorind a cerceta variaţia epuizării unui colorant de sulf în funcţie de temperatura băii de vopsire, metoda elaborată a dat la început rezultate neconcludente.

Se poate însă preciza în prezent că greutăţile semnalate provin din faptul că nuanţa vopsirii este funcţie de temperatură, deoarece colorantul de sulf suferă în baia de vopsire o serie de transformări insuficient cunoscute pînă acum.

Astfel, colorantul Albastru de sulf FBL (C.I. 53470), care înainte de vopsire se dizolvă perfect într-o soluţie de 60% carbonat de etilenă, dînd soluţii care verifică legea Lambert-Beer, după vopsire, în baia epuizată, dă soluţii tulburi în solventul amintit.

Extragerea colorantului din baia de vopsire pe fibra celulozică este influenţată de un proces chimic care are loc la fierberea produsului în soluţii apoase.

Astfel s-a observat la o serie de produse (Albastru de sulf FBL, Albastru închis de sulf, Kaki de sulf MG, Galben de sulf K) că randamentul tinctorial este micşorat la fierberea prealabilă a colorantului în baia de vopsire care conţine o cantitate insuficientă de sulfură de sodiu. La corectarea ulterioară a potenţialului redox al băilor de vopsire prin adaos de sulfură de sodiu, nuanţa rezultată rămîne mult mai deschisă decît aceea care a fost vopsită la început cu cantitatea necesară de reducător. În băile epuizate însă se regăsesc prin vopsire cantităţi egale de colorant, cu toate că la prima vopsire proba fiartă în prealabil cu cantitatea insuficientă de sulfură de sodiu a fost mai slabă.

Determinarea concentraţiei coloranţilor în băile epuizate, în aceste condiţii, ridică deci o serie de probleme mai complexe.

După informaţiile autorilor, fenomenele descrise nu au fost publicate pînă în prezent în literatura de specialitate. Problemele au rămas în cercetare şi în viitor se vor prezenta date privind rezultatele obţinute.

Bibliografie

1. STAS nr. 1410/1950. Coloranţi de sulf: Negru de sulf.
2. Ulenova, R. S., Ghelfer, T. M. şi Basova, L. V. În: Jurnal prikladnoi himii **33**, nr. 2, febr 1960, p. 475.
3. Vorojtov, N. N. Bazele sintezei produselor intermediare şi a coloranţilor. Editura tehnică, Bucureşti, 1954.
4. Hmelniţkaia, J. L. şi Bonveci, G. E. Sernestu Krasitelei, Goshimgehizdat, Moscova, 1934.
5. Kogan, J. M. Himiia Krasitelei, Goshimizdat, Moscova, 1956.
6. D.R.P. nr. 88392/1895, nr. 91720/1896, nr. 98915/1897.
7. Baumgarten, P. În: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **63**, 1930, p. 1 330.
8. Bernthsen, A. În: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **16**, 1883, p. 2 903.
9. Zerweck, W., Ritter, H. şi Schubert, M. În: Angewandte Chemie **60**, nr. 2, febr 1948, p. 141.
10. D.R.P. nr. 209850/1908.
11. Müller, J. În: Textil Praxis **13**, 1958, p. 613 şi p. 731.
12. Milligan, B. şi Swan, V. M. În: Textile Research Journal **31**, nr. 6, iun 1961, p. 18.
13. Sergheeva, Z. J. şi Hmelniţkaia, I. L. În: Textilnaia promîşlennost **17**, nr. 6, iun 1957, p. 42; **18**, nr. 1, ian 1958, p. 38; **21**, nr. 2 febr 1961, p. 52.
14. Gurvici, I. A. şi Hmelniţkaia I. L. În: Himiceskaia promîşlennost, nr. 1, ian. 1958, p. 21.

NOUTĂȚI tehnico-științifice

Un complex recent construit în străinătate pentru chimizarea gazului metan are următorul profil:

— o instalație de acetilenă prin piroliză comportînd șase arzătoare, fiecare cu o capacitate de producție de 14 t/zi. Capacitatea nominală a atelierului este de 75 t acetilenă zilnic, ea fiind condiționată de alimentarea cu oxigen;
— o instalație de oxigen compusă din două linii avînd fiecare o capacitate nominală de 100 t/zi și livrînd oxigen cu o puritate de 99%;
— o instalație de acetaldehidă cu o capacitate de producție de 75 t/zi;
— o instalație de clorură de vinil monomer cu o capacitate de producție de 2 000 t/lună;
— o instalație de butanol cu o capacitate de producție de 35 t/zi;
— o instalație de metanol cu o capacitate de producție de 100 t/zi;
— o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 220 t zi;
— o instalație de acid azotic cu o capacitate de producție de 350 t/zi;
— o instalație de uree cu o capacitate de producție de 100 t/zi:
— o instalație de azotat de amoniu cu o capacitate de producție de 450 t/zi.

Aceste instalații sînt amplasate împreună cu toate instalațiile și construcțiile-anexă pe un teren dreptunghiular cu o suprafață de 130 ha, avînd laturile de 1 200, respectiv 1 100 m.

Terenul este divizat în platforme pătrate avînd latura de 200 m și cuprinde următoarele deserviri comune:

— o rețea de drumuri de 8 km;
— o linie ferată de 7,3 km;
— o stație electrică echipată cu patru transformatoare de 20 000 kVA fiecare; această stație primește curentul de 63 000 V din afară și îl distribuie la 5,5 kV în interiorul întregului complex, al cărui consum anual atinge 320 000 000 kWh;
— o stație de pompare a apei dotată cu șase grupuri, dintre care unul de rezervă, avînd fiecare un debit de un metru cub apă pe secundă;
— o centrală termică avînd o capacitate de 55 t abur/h la o presiune de 40 at;
— o centrală electrică de siguranță care utilizează detenta parțială a aburului de la 40 la 10 at în două grupuri turboalternatoare, avînd fiecare o putere de 1 500 kW;
— o instalație pentru desulfurarea metanului astfel încît conținutul în sulf al acestuia să fie redus sub două părți la milion;
— un atelier de hidrogen pur cu o capacitate de 1 500 m³/zi. În acest atelier se folosește ca materie primă fie gazul natural, fie gazele reziduale de la fabricarea acetilenei. Purificarea hidrogenului se realizează prin spălare cu amoniac urmată de o spălare cu ajutorul unei soluții cuproamoniacale;
— ateliere și magazii cu o suprafață de 5 500 m²;
— laboratoare de control, instalații pentru îmbunătățirea și extinderea fabricației;
— un laborator pentru întreținerea și verificarea aparatelor de măsură și control, care deține un rol important în exploatarea instalațiilor;
— un pavilion administrativ, o infirmerie și un post de pompieri;
— o rețea de estacade pe care sînt montate toate conductele care deservesc instalațiile, avînd o lungime totală de 2 200 m.

Investiția totală a complexului descris atinge circa 60 milioane ruble, iar numărul total de salariați este de 800, ceea ce duce la o investiție de circa 75 000 ruble pe cap de salariat.

Pentru fabricarea acetilenei, metanul și oxigenul sînt încălzite separat la 600°C și apoi amestecate. Volumul de oxigen este astfel calculat încît numai o parte din metan să fie arsă, iar căldura degajată din această combustie să ridice temperatura metanului neoxidat astfel încît să poată avea loc cracarea acestuia. Gazele cracate sînt apoi răcite brusc și trimise într-o instalație cu filtre de cocs, pentru separarea negrului de fum format. Înainte de intrarea în filtre, gazele sînt comprimate la 12 at cu ajutorul a două turbocompresoare. După separarea de negru de fum, gazele sînt trecute într-o instalație de concentrare a acetilenei, care are trei turnuri de spălare. În primul turn, acetilena este absorbită în *N*-metilpirolidonă, iar gazele reziduale sînt recuperate. În al doilea turn, acetilena este degazată la presiunea atmosferică. În al treilea turn, această degazare se completează prin acțiunea căldurii și a vidului. Unitatea este completată cu o instalație de regenerare a solventului și cu un gazometru cu cuvă de 2 000 m³ pentru acetilenă. Azotul rezultat din instalația de oxigen care alimentează stația de acetilenă este recuperat. El este de o înaltă puritate și este distribuit în toată uzina, ca gaz inert și pentru funcționarea aparaturii de măsură și control. Acest azot nu este folosit la fabricarea amoniacului. Pentru depozitarea oxigenului și a azotului s-au construit două gazometre uscate, fiecare avînd 6 000 m³. Pentru trimiterea azotului în circuit, el este comprimat cu ajutorul unor compresoare cu garnituri de teflon.

Pentru fabricarea acetaldehidei, acetilena este trimisă într-o instalație corespunzătoare, unde are loc reacția în prezența apei, folosind catalizatori pe bază de mercur. Atelierul mai cuprinde o instalație pentru distilarea acetaldehidei, precum și instalații pentru purificarea și regenerarea soluțiilor catalitice.

Pentru fabricarea clorurii de vinil monomer, acidul clorhidric necesar este fabricat pe loc din clor și hidrogen cu ajutorul a două arzătoare cu hidrogen propriu și clor adus din afara complexului. Instalația de monomer cuprinde patru convertizoare, avînd fiecare o capacitate de 600 t/lună, o instalație pentru distilarea monomerului funcționînd la presiunea de 7 at și un rezervor sferic de depozitare, cu o capacitate de 500 m³.

Pentru fabricarea butanolului, acetaldehida este mai întîi condensată în aldol, care este apoi deshidratat la aldehidă crotonică. Aceasta este hidrogenată la butanol.

Pentru fabricarea metanolului, gazele reziduale rezultate de la fabricarea acetilenei sînt comprimate la 300 at și trimise într-o coloană de sinteză, de unde rezultă metanolul brut. Instalația este astfel construită încît să poată funcționa și pe gaz metan prin reformare cu vapori de apă, în cazul în care instalația de acetilenă nu funcționează. Instalația de amoniac funcționează de asemenea pe baza gazelor reziduale de la fabricarea acetilenei, dar poate funcționa și direct pe metan. Ea cuprinde:

— două cuptoare de reformare la presiunea de 20 at care prelucrează fie gaze reziduale de la fabricarea acetilenei, fie gaz metan;
— un cuptor de postcombustie prin care se aduce aerul necesar introducerii cantității de azot;
— un cuptor de conversie pentru transformarea amestecului de $CO+H_2O$ în CO_2+H_2;
— o instalație pentru spălarea gazelor cu carbonat de potasiu sub presiune, din care bioxidul de carbon rezultat este trimis în instalația de uree;
— o instalație de spălare cu acetat de cupru pentru eliminarea oxidului de carbon;
— două compresoare de 5 200 CP fiecare;
— o coloană de sinteză;
— un rezervor sferic pentru depozitarea amoniacului cu un volum de 1 500 m³, respectiv 1 100 t amoniac.

Instalația de acid azotic cuprinde o sobă catalitică pentru oxidarea amoniacului, precum și o instalație de absorbție a oxizilor de azot sub presiune.

Instalația de fabricare a ureei funcționează la presiunea de 200 at și la temperatura de 180°C. Reacția nefiind completă, o parte din amestecul de amoniac și bioxid de carbon este evacuată din autoclavă necombinat. Aceste gaze sînt introduse într-un saturator în care circulă acid azotic, așa încît amoniacul rezidual de la uree este valorificat ca azotat de amoniu. Pentru fabricarea azotatului de amoniu, aceste saturatoare funcționează și cu amoniac direct. Întrucît consumul de îngrășăminte este sezonier, în cadrul complexului s-au construit silozuri cu o capacitate de depozitare de 50 000 t azotat de amoniu și 15 000 t uree, care pot fi expediate în cantități de pînă la 3 500 t/zi.

Complexul fiind recent construit, cu prilejul prezentării profilului său în cadrul celui de-al XXXIII-lea Congres internațional de chimie industrială s-a menționat faptul că timpul scurt care a trecut de la punerea lui în funcțiune nu permite o analiză completă asupra modului de funcționare. Totuși, într-un an de funcționare s-au făcut cîteva observații importante, ca:

— Nu se recomandă ca atelierele să fie foarte dependente unul de altul în ceea ce privește alimentarea, considerîndu-se utilă existența unor rezervoare de depozitare intermediare sau a unor duble surse de alimentare. În acest sens, pentru fabricarea metanolului și a amoniacului s-a prevăzut fie folosirea gazelor reziduale de la acetilenă, fie folosirea gazului metan, cu trecerea automată de la o materie primă la cealaltă.

— Gazelor reziduale rezultate de la fabricarea acetilenei nu li se poate asigura o valorificare chimică integrală, întrucît oprirea uneia dintre instalațiile de amoniac sau de metanol duce la neutilizarea lor așa încît se propune valorificarea lor în turbine de gaze pentru turbocompresoare sau pentru producerea energiei electrice. Pentru a fi rentabilă o asemenea producție, este necesar un consum important de abur obținut prin contrapresiune. De aceea, în cadrul unui asemenea complex apare ca rațională construirea unei mari centrale termice, care să funcționeze fie pe gaze naturale, fie pe gaze reziduale și care să absoarbă gazele reziduale de la fabricarea acetilenei în perioadele de timp în care acestea nu pot fi prelucrate pe cale chimică.

★

Pe baza unor cercetări recente, bioxidul de clor poate fi aplicat cu rezultate bune ca agent de albire a pastei de hîrtie. În prezența celulozei sulfat preparate din rășinoase, bioxidul de clor exercită trei acțiuni, după cum urmează:

— reacția principală constînd în reducerea bioxidului de clor la cloruri cu oxidarea aluminei și a cîtorva constituenți din fracțiunea hemicelulozică;

— al doilea fenomen, care are loc la pH = 3, constă în oxidarea ligninei și a hemicelulozei, cu reducerea bioxidului de clor la acid cloros;

— cea de-a treia reacție, care are loc la pH = 5,8, constă în oxidarea hemicelulozei și în reducerea cloritului în clorură.

★

Un nou procedeu de recuperare a clorului din acid clorhidric constă în folosirea unui catalizator în pat fluidizat la temperatura de 360°C, cu un grad de conversie de 75%. Pe kilogram de catalizator, debitul este de 100 l clor/h.

★

Pentru industria acidului sulfuric s-a pus recent la punct un nou catalizator pe bază de vanadiu și potasiu pe un suport pe bază de silice. Acest catalizator prezintă o activitate superioară celor folosiți pînă acum la temperaturi între 370 și 500°C și, în special, la temperaturi de sub 450°C. Această activitate mărită la temperaturi joase permite un grad de conversie ridicat, ceea ce duce la creșterea producției de acid sulfuric în instalațiile existente, prin reducerea consumului de energie electrică necesară suflantelor, fără să mărească cantitatea de bioxid de sulf care se degajă în atmosferă. Din experiența de pînă acum se apreciază că durata acestui catalizator este de circa 8—10 ani.

Oamenii de știință sovietici au realizat sinteza apei oxigenate din hidrogen și oxigen cu ajutorul unui catalizator de paladiu.

★

Recent a fost realizat un nou tip de fosfat monoamonic pentru fabricarea îngrășămintelor mixte. Acest îngrășămînt este fabricat prin amonizarea acidului fosforic preparat pe cale umedă printr-un procedeu care permite obținerea produsului sub formă de pulbere, ale cărei proprietăți permit încorporarea ei în îngrășămintele mixte. În îngrășămintele concentrate, acesta poate fi folosit în amestec cu superfosfatul.

★

Pentru activarea DDT față de anumite insecte care au devenit rezistente în ultimul timp la acest insecticid, cum sînt mușteleie de casă, se folosește ca adaos la DDT *N*,*N*.di-*n*-butil-*p*-clorbenzen-sulfonamida. Cercetările efectuate au dus la concluzia că acest adaos nu are o acțiune sinergică. Se presupune că aceasta se datorește acțiunii de inhibare asupra enzimei dehidroclorinaza. Folosit ca atare, *N*,*N*-di-*n*-butil-*p*-clorbenzen-sulfonamida, nu are acțiune insecticidă. Cantitatea folosită în raport cu DDT este de 1 : 5. Experimentările făcute în cursul anului trecut asupra muștelor de casă au dovedit că rezistența față de DDT a fost micșorată de circa 250 de ori.

★

Institutul de cercetări chimice din R. P. Ungară, pe baza cercetărilor efectuate, a ajuns la concluzia că unii derivați organici ai arsenului posedă proprietăți anticriptogamice foarte dezvoltate. Aceste produse folosite în cantități mici și la diluții mari distrug repede ciupercile și sporii. De aceea se propune utilizarea lor la sterilizarea grăunțelor pentru însămînțare, în locul compușilor pe bază de mercur, mai toxici. De asemenea se propune utilizarea acestor compuși la protecția viilor.

★

Pentru protejarea mîinilor de acțiunea solvenților organici se folosesc creme protectoare pe bază de alcool polivinilic plastifiat cu glicerină, care formează o peliculă flexibilă ce se elimină prin simpla spălare cu apă. Pentru ca această peliculă să nu se desprindă sub acțiunea transpirației, în R. P. Ungară s-au făcut încercări de folosire a unui adaos, care să-i mărească în același timp și rezistența mecanică. Pe baza cercetărilor făcute s-a ajuns la concluzia că adaosul de gelatină îmbunătățește sensibil proprietățile cremei de alcool polivinilic, asigurînd pielii o protecție mai prelungită și mai eficace față de solvenți.

★

Un nou procedeu pentru fabricarea acroleinei constă în oxidarea directă a propilenei cu oxigen în prezență de catalizator pe bază de oxid de cupru. Pentru obținerea de randamente bune trebuie realizată o temperatură uniformă în zona de reacție, iar catalizatorul trebuie să fie distribuit pe o suprafață mare. În acest scop, reactorul este alcătuit dintr-o țeavă de cupru avînd un diametru interior mic, montat în spirală într-un vas în care se află un lichid cu punct de fierbere de 350—400°C, care servește drept mediu de transfer de căldură. Oxidul de cupru necesar drept catalizator se formează pe pereții interiori ai serpentinei de cupru, la trecerea amestecului de gaze oxigen-propilenă. Spre deosebire de procedeele de oxidare a propilenei, în care catalizatorul de oxid de cupru era așezat pe un suport, noul procedeu, în care catalizatorul se formează pe peretele țevii, permite o reglare mai eficace a temperaturii, o creștere a presiunii parțiale a reactanților și o mărire a capacității de producție a instalației. Temperatura de lucru în reactor este de 390°C, presiunea de 4 at, iar durata de contact a reactanților de 0,5 s. În aceste condiții se obțin 600 g acroleină/h/l de volum de reactor.

O nouă metodă de extragere a argonului din roci și microdeterminarea lui prin cromatografia de gaze, în vederea determinării vîrstei absolute a rocilor

M. Filipescu și I. Vincențiu

Dezintegrarea izotopului ^{40}K în roci la ^{40}Ar permite măsurarea timpului de la formarea acelor roci, timp care a primit denumirea de vîrstă absolută.

Pînă acum astfel de determinări nu au fost efectuate în țara noastră, din cauza lipsei unei aparaturi convenabile pentru extragerea argonului din roci și microdeterminarea lui în gazele extrase.

Calcularea vîrstei absolute după metoda argon-potasiu se face după formula:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{^{40}Ar}{^{40}K} \cdot \frac{1+R}{R} \right], \qquad (1)$$

în care:

$$R = \frac{\lambda K}{\lambda \beta},$$

$\lambda K = 0{,}557.10^{-10}$ ani^{-1} (constanta de dezintegrare prin captare de electroni);

$\lambda \beta = 4{,}72.10^{-10}$ ani^{-1} (constanta de dezintegrare prin radiații β;

^{40}Ar = conținutul analitic în argon radiogen, g/g.10^{-7};

^{40}K = conținutul K%. $1{,}2.10^{-6}$.

^{40}Ar radiogen se determină din conținutul total de argon, cu ajutorul spectrometrului de masă. În lipsa spectrometrului de masă se poate lucra și cu valoarea argonului total, deoarece după analizele izotopice ale argonului extras din roci, executate de diferiți cercetători în majoritatea cazurilor, argonul radiogen reprezintă mai mult de 97% din argonul total, așa că eroarea care se face lucrînd cu argonul total în locul argonului radiogen este sub 3% și intră în limitele erorilor experimentale [1, 2, 3]. Din aceste motive, autorii au lucrat cu argonul total în locul argonului radiogen; același mod de lucru este întrebuințat și de V. Smejkal [4].

În privința determinării argonului din roci, problema care s-a pus încă de la început a fost care dintre mineralele de potasiu au putut păstra, în decursul timpurilor geologice, cel mai bine acest gaz. În această direcție, școala cercetătorilor sovietici în frunte cu prof. K. Gherling a adus o contribuție esențială arătînd, prin determinări de laborator, că singurul mineral care reține cantitativ în rețeaua sa cristalină argonul este mica. După K. Gherling, energia de activare pentru eliberarea argonului din mică este mult mai mare decît pentru celelalte minerale; din această cauză, întreaga cantitate de argon formată prin dezintegrarea potasiului în decursul timpurilor s-a păstrat în mineral [5]. De asemenea, prof. H. I. Amirhanov [6], N. I. Polevaia, G. A. Murina [7] au arătat că glauconitele se aseamănă din punct de vedere structural cu micele, și de aceea ele se pretează foarte bine la determinările de vîrstă. Acest lucru are o importanță deosebită, deoarece cea mai mare parte din glauconitele care se găsesc în rocile sedimentare au o origină singenetică, putîndu-se astfel determina cu ajutorul lor vîrsta absolută a sedimentelor în care se găsesc.

În prezenta lucrare, separarea cristalelor de mică sau glauconit de celelalte minerale s-a făcut cu ajutorul unei instalații electromagnetice, prin care materialul măcinat și cernut a fost trecut de mai multe ori. Lucrarea a fost efectuată de un colectiv din Institutul geologic, condus de chim. Maria Năstase.

Concentratele de mică sau glauconit obținute au fost supuse apoi unui examen mineralogic și granulometric (geolog Emilia Ghenescu). Determinările analitice s-au făcut pe aceste concentrate.

Determinările de potasiu au fost efectuate în paralel prin două metode: metoda fotometrului cu flacără și metoda cu tetrafenilbornatriu (Kalignost). Analizele au fost executate de către dr. A. Kizyk și chim. M. Mercheș de la Întreprinderea de prospecțiuni și laboratoare a Comitetului Geologic.

Rezultatele determinărilor au fost trecute în tabela 1.

Pentru determinarea argonului care se găsește în roci există metoda lui lord Rayleigh și William Ramsey din 1894 pentru separarea gazelor rare din aer.

În U.R.S.S. metoda argon-potasiu a luat o dezvoltare considerabilă.

Schița unui aparat model Hlopin-Gherling [8] este redată în figura 1. Mineralul măcinat se pune într-un tub de cuarț,

ce se ataşează la aparat, în care se face un vid înaintat (10^{-4} mm col. Hg) cu ajutorul unei pompe de difuzie cu mercur. Tubul de cuarţ se încălzeşte pînă la punctul de fuziune a mineralului (1 200—1 300°C); gazele care se degajă sînt mai întîi purificate, prin trecerea peste o serie de reactivi.

Argonul purificat de celelalte gaze este trecut în manometrul Mc Leod. Pe baza unei etalonări anterioare se transformă valoarea presiunii în volume.

Aparatul este foarte sensibil, însă este extrem de complicat şi cere multe operaţii de purificare a gazelor extrase. În afară de tub de cauciuc, cu un vas de nivel *6*. Biureta este prevăzută cu cu un robinet cu trei căi *5* pentru îndepărtarea gazelor care s-au strîns la partea superioară.

Se lucrează cu bioxid de carbon pur; de aceea aparatul este prevăzut cu un dispozitiv pentru prepararea zăpezii de bioxid de carbon, precum şi cu un manometru şi un flowmetru pentru măsurarea presiunii şi debitului de CO_2.

Extragerea argonului din mineralul de cercetat se face în modul următor: 10—20 g mineral măcinat şi cernut, pentru a se ajunge la o anumită mărime a particulelor (0,1—0,5 mm),

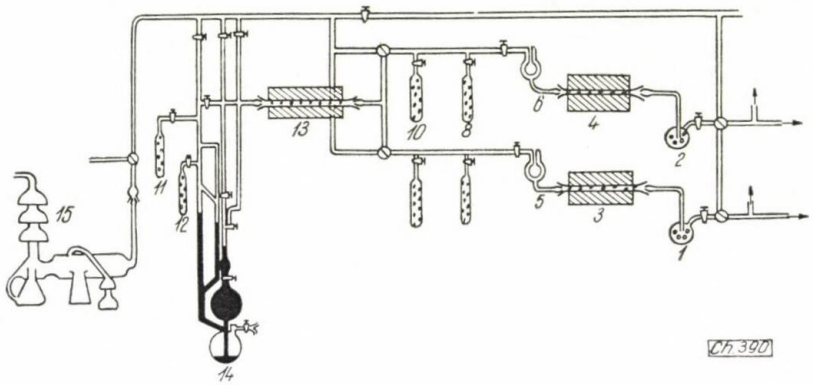


Fig. 1. Aparat model Hlopin-Gherling:
1, 2 — vas cu KOH; *3, 4* — tuburi de cuarţ; *5, 6* — vase-capcană cu aer lichid; *7, 8, 9, 10, 11, 12* — tuburi cu cărbune activ; *13* — tub de cuarţ cu calciu metalic; *14* — manometru Mc Leod; *15* — pompă de difuzie.

aceasta, lucrîndu-se la un vid înaintat (10^{-3}—10^{-7} mm col. Hg) şi la temperatura aerului lichid, trebuie luate o serie de precauţii pentru a se evita atît difuzia argonului din atmosferă prin pereţii tubului de cuarţ, cît şi intrarea aerului pe la şlifuri şi robinete. Din aceste cauze, posibilităţile de erori sînt extrem de numeroase.

Toate aceste inconveniente au determinat autorii să utilizeze o tehnică de lucru mult mai simplă, neîntrebuinţată pînă acum la determinarea vîrstei absolute: aceea a cromatografiei de gaze.

Aparatura construită de autori se compune din două părţi: un aparat pentru extragerea gazelor din minereuri şi un aparat cromatografic pentru separarea şi determinarea argonului.

Aparatul pentru extragerea gazelor din roci sau minerale (fig. 2) este format dintr-un tub de cuarţ *1*, cu diametrul de

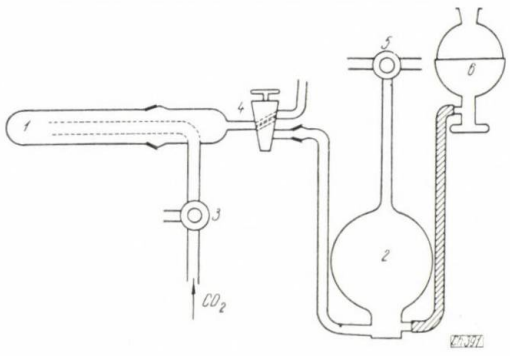


Fig. 2. Aparat pentru extragerea gazului din minereu:
1 — tub de cuarţ; *2* — biuretă cu KOH; *3, 4, 5* — robinete; *6* — vas de nivel.

20—40 mm şi lungimea de 40 cm, legat printr-un şlif cu o piesă de sticlă *4*. Această piesă este prevăzută cu un robinet cu trei căi *3*, prin care, cu ajutorul unui tub de sticlă-cuarţ, se introduce în tubul de cuarţ un curent slab de bioxid de carbon. La capătul celălalt, piesa de sticlă este prevăzută cu un robinet *4*, care face legătura fie între tubul de cuarţ şi o microbiuretă *2*, fie cu atmosfera. Microbiureta este formată dintr-un tub gradat la 0,01 ml şi un rezervor cu o capacitate de 100 ml. Rezervorul şi partea gradată a biuretei sînt umplute cu soluţie KOH 40%. Pe la partea inferioară, rezervorul este legat, cu ajutorul unui

se introduc în tubul de cuarţ. Se închide aparatul, se introduce tubul de cuarţ în cuptor la rece şi se trece prin aparat un curent slab de CO_2, pentru îndepărtarea aerului. Robinetul *4* este în legătură cu atmosfera. După două ore se încălzeşte cuptorul la 200—300°C, continuîndu-se introducerea de CO_2. Operaţia de evacuare a aerului este terminată cînd în biureta gradată nu se mai formează bule de gaze neadsorbite de soluţia de KOH; ea durează 12—24 ore. Se trece apoi la degazificarea mineralului. Pentru aceasta se ridică încet temperatura cuptorului la 1 200°C. Gazele eliberate din rocă sînt antrenate de curentul de CO_2 în biureta cu soluţie de KOH, unde CO_2 este reţinut în soluţie, iar gazele insolubile (hidrogen, argon, oxigen, azot, metan, oxid de carbon) se ridică la partea superioară a biuretei. Cînd volumul gazelor din biuretă rămîne constant timp de o oră, operaţia de extragere a gazelor este terminată. Timpul unei extracţii variază, în aceste condiţii de lucru, între 6 şi 12 ore după tipul mineralului şi vîrsta lui. După extracţie, aparatul se lasă să se răcească, continuîndu-se introducerea de CO_2 (chiar şi după scoaterea probei), în modul acesta se evită adsorbţia aerului de către pereţii tubului de cuarţ.

Avantajele aparatului propus sînt următoarele:

1. Se poate controla tot timpul operaţia de degazificare a mineralului, după bulele de gaz care urcă la partea superioară a biuretei, putîndu-se măsura în orice moment cantitatea de gaz extrasă.

2. Se lucrează la presiune obişnuită, se evită impurificările cu aer atmosferic datorite diferenţei dintre presiunea atmosferică şi presiunea din interiorul aparatului.

3. Lucrînd cu bioxid de carbon, se îndepărtează din aparat, şi mai ales din pereţii tubului de cuarţ, urmele de aer, deoarece bioxidul de carbon este mult mai puternic adsorbit de către cuarţ decît aerul.

4. Aparatul este foarte simplu, putînd fi construit în cîteva ore de către orice sticlar cu experienţă, spre deosebire de aparatele clasice, a căror construcţie este extrem de dificilă.

Gazele prinse în biuretă cu KOH sînt apoi analizate cu ajutorul aparatului cromatografic din figura 3 (tip Willy Ghiede din R.D.G.).

Celula de conductibilitate termică a acestui aparat a fost alimentată de la un acumulator cu un curent la o tensiune de 6 V şi o intensitate de 250 m A. Scara înregistratorului este de 0—2 m V şi are o lăţime de 25 cm.

Pentru separarea cromatografică a argonului de hidrogen şi azot au fost utilizate lucrările [12]. Astfel, s-a utilizat o coloană lungă de 30 cm şi cu diametrul de 6 mm, umplută cu 7 g site moleculare 5Å, cu o mărime a granulaţiilor de 0,5 mm. Înainte de a fi introdus în coloană, adsorbantul a fost întîi activat prin încălzire în vid la 400°C timp de patru ore.

La temperatura de 20°C, energiile de adsorbţie ale argonului şi oxigenului pe site moleculare sînt foarte apropiate; din această cauză, o separare a celor două gaze la temperatura obişnuită nu este posibilă. Pentru a determina argonul în gazul de analizat, fie se îndepărtează oxigenul şi se determină argonul în gazul rămas, fie se separă cele două gaze la o

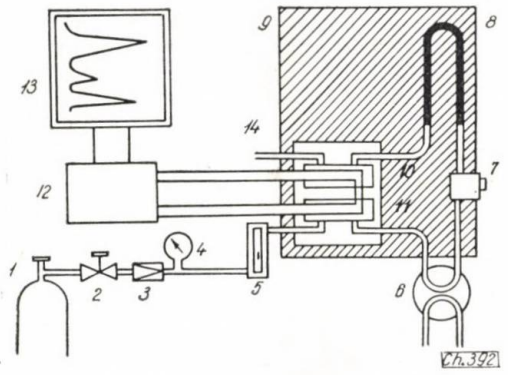


Fig. 3. Aparat cromatografic W. Ghiede:
1 — tub cu heliu; *2* — ventil de reducere; *3* — ventil de reducere fină; *4* — manometru; *5* — rotametru; *6* — ventil pentru introducerea probei; *7* — membrană pentru introducerea probelor lichide; *8* — coloană cromatografică; *9* — termostat; *10, 11* — camerele celulei de conductibilitate termică; *12* — puntea Wheastone; *13* — înregistrator electronic; *14* — ieşirea gazului.

temperatură la care energia lor de adsorbţie este diferită. Au fost încercate ambele metode.

Îndepărtarea oxigenului din amestecul de analizat s-a făcut prin trecerea gazului, înainte de a intra în coloana cromatografică, printr-o coloană umplută cu mangan redus, lungă de 50 cm şi cu diametrul de 6 mm. Manganul redus a fost preparat din MnO_2, prin reducere într-un curent de hidrogen la 400°C. Mărimea particulelor este de 1—3 mm [13].

La încercările de separare a celor două gaze la o temperatură la care energia lor de adsorbţie este diferită s-au folosit lucrările [14]. Gazul de cercetat a fost trecut prin coloana cromatografică răcită la —72°C. În modul acesta s-a obţinut o separare completă a oxigenului de argon, prin două vîrfuri distincte, azotul rămînînd adsorbit (fig. 5). Răcirea coloanei cromatografice s-a făcut cu un amestec zăpadă de bioxid de

Tabela 1

Proba	Materialul analizat	Cantitatea, g	K,%	Argon extras $ml \cdot 10^{-3}$	$Ar/g \cdot 10^{-7}$	$\frac{Ar}{40K}$	Vîrsta absolută	Vîrsta stratigrafică
Glauconit de Dobrogea	Glauconit	25	6	0,410	0,2924	0,00406	71	Cretacic mediu
Glauconit de Dobrogea	Glauconit	25	6	0,450	0,3209	0,00444	77	Cretacic mediu
Gneiss de Cozia	Mică	10	4,1	0,568	1,0127	0,0216	336	—
Gneiss de Drocea	Mică	10	1,90	0,200	0,3566	0,0156	260	—
Gneiss de Rarău	Mică	10	6,80	0,798	1,424	0,0174	288	—

carbon—acetonă. Pentru o separare clară a celor două gaze s-a utilizat o coloană cromatografică lungă de 2 m şi cu diametrul de 6 mm, umplută cu 20 g site moleculare 5 Å, spre deosebire de primul caz, unde s-a lucrat cu o coloană lungă numai de 30 cm.

Drept gaz purtător s-a utilizat heliul, care s-a dovedit în cazul de faţă mult mai convenabil decît hidrogenul, deoarece s-a obţinut o sensibilitate a aparatului pentru argon mult mai mare. S-au utilizat debite între 60 şi 100 ml/min.

S-a lucrat cu cantităţi de gaz între 0,5 şi 5 ml. Introducerea gazului în aparat s-a făcut prin dispozitivul *6*. Pentru determinarea cantităţilor mici de argon, aparatul a fost mai întîi calibrat cu ajutorul unor amestecuri cunoscute de gaze, cu o compoziţie analogă cu aceea a gazelor extrase din roci. Calibrarea s-a făcut înaintea fiecărei determinări de argon, deoarece, pentru cantităţile mici din acest gaz, orice variaţie cît de mică în condiţiile de lucru influenţează sensibilitatea aparatului.

Indentificarea argonului s-a făcut cu ajutorul timpului de reţinere, iar determinarea lui cantitativă prin măsurarea înălţimii maximului înregistrat pe diagramă. Cu ajutorul aparatului descris mai sus s-au putut determina 0,0001 ml argon în 5 ml gaz. În figura 4 se dă cromatograma unui gaz extras din gneissul de Rarău în care oxigenul a fost îndepărtat cu ajutorul manganului redus, iar în tabela 2 timpurile de reţinere a componenţelor separate la un debit de 100 ml heliu/min, temperatura de separare fiind de 20°C.

În figura 5 se arată cromatograma aceluiaşi gaz trecut printr-o coloană cu site moleculare cu l=2 m la —72°C. Gazul purtător este heliu, la un debit de 70 ml/min.

În primul caz, determinarea argonului durează 10 min; în cazul al doilea, fiind necesară o răcire a coloanei, analiza durează circa 15—20 min.

Prima metodă este mult mai sensibilă; cu ajutorul ei s-au putut determina cantităţi de argon de ordinul a 10^{-4} ml, în timp

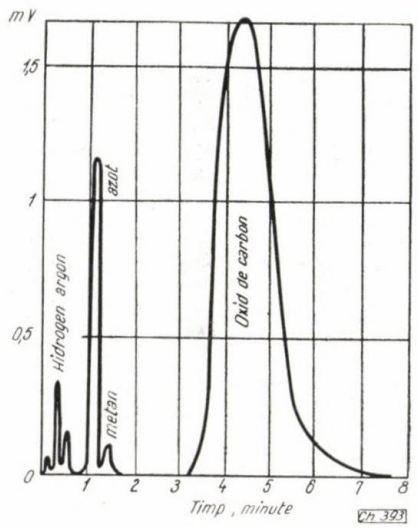


Fig. 4. Cromatograma gazelor extrase din gneissul de Rarău, în care oxigenul a fost îndepărtat cu ajutorul manganului.

ce prin a doua metodă se determină cantităţi de argon de ordinul a 10^{-2} ml.

Din aceste motive, în lucrările efectuate ulterior pentru determinarea argonului din roci, în vederea stabilirii vîrstei absolute, s-a utilizat numai prima metodă.

Tabela 2

Componenţa	Timp de reţinere, s
Hidrogen	27
Argon	36
Azot	66
Metan	105
Oxid de carbon	255

În tabela 1 s-au dat cantitatea de argon în glauconitele şi micele separate din rocile studiate, precum şi conţinutul în potasiu. Prin introducerea acestor valori în formula (1) s-a obţinut vîrsta absolută a rocilor respective, în milioane de ani.

În tabela 1 se dau, de asemenea, rezultatele cîtorva determinări de vîrstă absolută prin metoda descrisă. Prima determinare se referă la un glauconit din Dobrogea de sud. Vîrsta acestuia a fost determinată prin metoda biostratigrafică şi corespunde vîrstei Cretacicului mediu. Vîrsta absolută determinată de noi pentru două probe de glauconit, luate din aceeaşi forma-

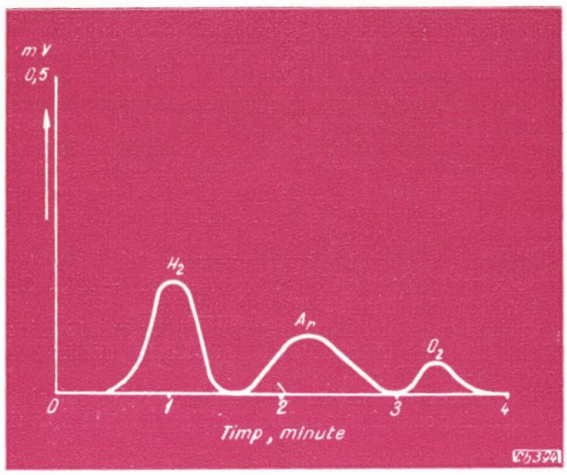


Fig. 5. Cromatogramă obţinută prin trecerea gazului extras din gneissul de Rarău printr-o coloană cromatografică răcită la −72°C.

ţiune, s-a găsit ca fiind de 71 şi 77 milioane de ani, ceea ce după scara lui Kulp, corespunde Cretacicului superior.

S-au făcut şi cîteva determinări asupra unor gneissuri din Carpaţii meridionali (gneissul de Cozia), Carpaţii orientali (gneissul de Rarău) şi Munţii Apuseni (gneissul de Drocea). După cum se vede din tabela 1, vîrsta absolută a acestor roci metamorfice variază între 260 şi 336 milioane ani, situîndu-se, după scara lui Kulp, în perioada permo-carboniferă.

După părerea unor geologi care au studiat formaţiunile cristaline din arcul carpatic şi Munţii Apuseni, metamorfismul din aceste unităţi ar fi de vîrstă hercinică (permo-carboniferă), ceea ce ar concorda cu rezultatele noastre.

Rezultatele de vîrstă absolută comunicate la Congresul carpato-balcanic din 1961 de către J. Kantor [15] asupra rocilor cristaline din Carpaţii orientali şi Carpaţii mici au permis să se stabilească existenţa unui metamorfism şi a unui magmatism de vîrstă hercinică. De asemenea, rezultatele academicianului N.P. Semenenko [16] au indicat existenţa unor faze metamorfice antehercinice, precum şi a unor roci metamorfozate în cutările hercinice (în Carpaţi şi platforma R.S.S. Moldoveneşti).

În concluzie se poate afirma că aparatura şi metoda de lucru propuse în această lucrare pot servi la extragerea argonului din roci şi la separarea lui cromatografică în vederea stabilirii vîrstei absolute a rocilor.

Metoda are avantajul că este mai rapidă, necesitînd o aparatură mult mai simplă decît metodele utilizate pînă în prezent în acest domeniu.

Bibliografie

1. Koltova, T. V. În: Lucrările celei de-a IV-a sesiuni a Comisiei pentru determinarea vîrstei absolute a formaţiunilor geologice, Moscova, 1955.
2. Faul, H. Nuclear Geology, London, 1954.
3. Rankama, K. Isotope Geology, London, 1954.
4. Smejkal, V. În: Vestnik U.U.G. roc. **35**, nr. 6, iun. 1960, p. 441.
5. Gherling, E. K. şi Morosova, I. M. Radioisotops in scientific research, vol. II, London, 1958.
6. Amirhanov, H. I. În: Lucrările celei de-a IV-a sesiuni a Comisiei pentru determinarea vîrstei absolute a formaţiunilor geologice, Moscova, 1955.
7. Polevaia, N. I., Murina, G. A. şi alţii. În: Sovetskaia gheologhia nr. 7, iul. 1960, p. 103.
8. Cerepennikov, A. A. Manual de analiza gazelor naturale (traducere din limba rusă), Bucureşti, 1955.
9. Phillips, C. Gas chromatography, London, 1956.
10. Keulemans, A. I. Gazchromatographie, New York, 1959.
11. Turkeltaub, N. M. Hromatograficeskie gazoanalizatorî, Moskva, 1959.
12. Krejci, M. şi Janak, J. Über die Anwendung von Zeolithen in der Gazchromatographie. În: Chem. commun, **24**, 1959, p. 3 887.
13. Săndulescu, D. În: Rev. Chim, 12, nr. 4, apr. 1961, p. 224.
14. Lard, E. W. şi Horn, R. C. În: Anal. Chem. nr. 6, iun. 1960, p. 878.
15. Kantor, J. Contribuţii la cercetarea geocronologică a Carpaţilor occidentali. Congresul al V-lea carpato-balcanic, Bucureşti, 1961.
16. Semenenko, N. P., Tkaciuk, L. G. şi alţii. Vîrsta absolută a formaţiunilor geologice din Carpaţii orientali ai Ucrainei. Congresul al V-lea carpato-balcanic, Bucureşti, 1961.

DOCUMENTARE

Agrochimie

Determinarea rapidă a acidului fosforic hidrosolubil în superfosfat

Prin marcarea ionilor de calciu, fier, aluminiu şi titan cu hexametafosfat de sodiu, se poate determina uşor volumetric P_2O_5 hidrosolubil din superfosfat. Pentru efectuarea analizei se tratează 20 g din proba de analizat cu 800 ml apă, se filtrează şi se completează la 1 l. Din această soluţie se pipetează 25 ml (0,5 g probă) şi se adaugă 60 ml apă lipsită de bioxid de carbon, 10 ml soluţie de hexametafosfat de sodiu 5% şi 3—4 picături de indicator mixt (format din 1 g fenolftaleină, 0,1 g galben dimetil şi 0,07 g albastru de metil, dizolvaţi în 50 ml alcool etilic 60%). Soluţia se titrează cu NaOH 0,1 *n* pînă la virare în roşu-violaceu. Un ml NaOH 0,1 *n* corespunde unei cantităţi de 0,0071 g P_2O_5.

Metoda descrisă este adecvată pentru analize de serie în fabrici. Ea are o exactitate de ~1%.

011—6—028

Utilizarea acidului clorhidric în industria îngrăşămintelor fosfatice

Acidul sulfuric, acidul azotic şi acidul fosforic se întrebuinţează în mod curent la prelucrarea minereurilor fosfatice. Acidul clorhidric nu se foloseşte actualmente, deoarece ionul clor, pe lîngă faptul că nu are nici un efect ca îngrăşămînt, este şi fitotoxic, iar clorura de calciu care se formează ca produs secundar este foarte higroscopică, reprezentînd astfel o impuritate dăunătoare.

După un nou procedeu, minereurile fosfatice calcaroase se digeră cu o soluţie apoasă de acid clorhidric, pentru transformarea întregii cantităţi de P_2O_5 prezente în minereu în fosfat monocalcic. La soluţia rezultată din clorură de calciu şi fosfat monocalcic se adaugă o nouă cantitate din acelaşi minereu, care acţionează ca precipitant pentru acidul fosforic, respectiv pentru fosfatul monocalcic. Precipitarea se completează după nevoie cu un adaos de lapte de var. Leşia-mumă, care conţine clorură de calciu, se separă prin filtrare de precipitatul alcătuit din fosfat dicalcic şi fosfat tricalcic, precum şi apatita netransformată, cu un conţinut de 30—36% P_2O_5. Fosfatul dicalcic (insolubil) poate fi utilizat la fabricarea superfosfatului triplu, fiind un material valoros în acest scop.

După o altă variantă, clorura de calciu şi acidul fosforic pot fi separate prin repartiţie între două faze lichide, dintre care una este neapoasă.

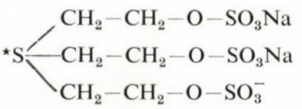
În acest caz, minereul se dizolvă complet în acid clorhidric pînă la formarea acidului fosforic liber, care se extrage cu dizolvanţi, ca, de exemplu, alcooli alifatici, avînd cel puţin trei atomi de carbon (propanol, butanol, pentanol), sau amestecuri din aceşti alcooli, cetone sau alţi dizolvanţi polari.

011—6—029

Macromolecule

Un nou agent de finisare a ţesăturilor de bumbac

Sarea disodică a tris-(β-sulfatoetil)-sulfoniului:



conferă, în mediu alcalin, o neşifonabilitate foarte pronunţată. Aceasta se datoreşte reticulării produse prin formarea legăturilor eterice transversale între catenele celulozice. Se obţine o finisare «no-iron», care rezistă atît în stare uscată cît şi în stare umedă. Rezistenţa la tracţiune şi la uzură a ţesăturilor rămîne neschimbată după neşifonabilizarea cu compusul de sulfoniu. Ţesăturile tratate nu intră la spălat.

011—4—040

O nouă metodă de reducere a poliolefinelor

Produse macromoleculare nesaturate, ca, de exemplu, cis-1,4-polibutadiena, pot fi transformate prin hidrogenare catalitică în faza omogenă, cu ajutorul trialchil-boranilor sau al unor compuşi înrudiţi. Din cis-1,4-polibutadienă se obţine o polietilenă cristalină foarte densă, iar din cis-1,4-poliizopren, un elastomer corespunzător unui copolimer din etilenă şi propilenă.

Reacţia de hidrogenare are loc la 190—225°C. Presiunea parţială a hidrogenului nu are nici o influenţă asupra vitezei de reacţie. Se crede că hidrogenarea are loc prin adiţionarea primară a grupelor =B—H la legătura dublă, urmată apoi de hidrogenoliza legăturii bor-carbon.

011—4—041

O nouă metodă de obţinere a tetrafluor-etenei

Prin fluorurarea cloroformului în acid fluorhidric, lichid, anhidru, în prezenţa pentafluorurii de antimoniu, se formează fluoroform, CHF_3. La piroliza acestuia se obţine tetrafluoretena, care serveşte la fabricarea teflonului. Ca produs secundar se formează perfluor-propena. Prin modificarea condiţiilor de reacţie se pot obţine randamente mai mari şi în perfluorpropenă.

Pînă în prezent, tetrafluor-etena a fost obţinută prin piroliza difluor-clor-metanului.

011—4—042

Analitică

Cromatografia de gaze a acizilor graşi

Esterificarea rapidă a acizilor graşi, pentru efectuarea cromatografiei de gaze, se poate realiza printr-o fierbere de scurtă durată a probei de analizat cu trifluorură de bor cu soluţie metanolică (62,5 g BF_3 în 1 l metanol). Reacţia este completă în 2 min. Esterii se separă prin adăugare de apă sau se extrag cu eter de petrol.

011—3—039

Determinarea gravimetrică a beriliului cu aceto-acetanilidă

Beriliul precipită cantitativ cu aceto-acetanilidă la pH = 5,5, la temperatură sub 20°C. În cazul prezenţei ionilor de aluminiu şi de fier trivalent, aceştia trebuie să fie mascaţi cu aicd etilendiamin-tetraacetic şi precipitarea se efectuează la pH = 8.

Potrivirea pH-ului se face prin adăugare de soluţie de amoniac. Precipitatul obţinut conţine 2,49% Be; el trebuie să fie uscat la 110°C. Complexul are următoarea formulă: $Be(C_{12}H_{10}O_2N)_2$. Eroarea analitică se cifrează la —1,7%.

011—3—040

Determinarea calitativă şi cantitativă a acidului boric

Acidul boric poate fi determinat în cantităţi foarte mici cu ajutorul curcuminei. Pentru a putea obţine întîi acid boric pur, acesta se separă din proba de analizat, prin distilare, sub formă de ester metilic. La distilat se adaugă 1 ml hidroxid de sodiu, soluţie 0,05 *n*, şi se evaporă pînă la sicitate, într-un creuzet de platină. Reziduul sec se umectează cu 1 ml soluţie de acid tricloracetic *n*, se adaugă 1 ml soluţie de curcumină 0,125 g/100 ml alcool etilic şi se usucă la 150°C. Reziduul se dizolvă din nou în acid tricloracetic (10 ml 0,01 *n*) şi se completează pînă la 100 ml cu alcool etilic.

Se măsoară absorbţia la 555 mμ, faţă de o probă-etalon. Soluţia se comportă conform legii lui Beer în intervalul de 0—4 γ. Coloraţia galbenă obţinută este stabilă timp de maximum 30 min.

011—3—041

Biochimie

Vitamina U

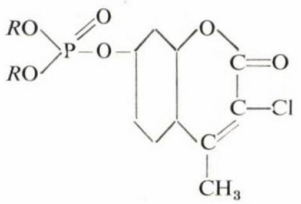
A fost izolată clorura de DL-metiltionină-sulfoniu, denumită şi vitamina U, sub formă de praf alb cristalin, cu miros slab. Acest compus este foarte eficace contra afecţiunilor ulceroase ale stomacului şi ale intestinelor.

El este un agent de metilare selectiv şi energic, conţinînd în moleculă două grupe metil-activ, şi are un rol important în procesele de transmetilare din organism, ca de exemplu la sinteza cholinei şi a compuşilor purinici. Compusul sulfhidrilic, homocisteina, care se formează în aceste reacţii este un detoxicant puternic.

011—5—038

Un nou compus antihelmintic

Derivaţii cumarinei, avînd formula generală:



reprezintă o nouă clasă de compuşi antihelmintici pentru uz veterinar.

Cel mai eficient dintre aceşti compuşi este *o,o*-bis (-2-cloretil-*o*-(3-clor-4-metilcumarin-7-il)-fosfatul, denumit Halaxon.

Acest compus poate fi întrebuinţat cu succes contra viermilor intestinali aparţinînd speciilor *Ilaemonilus*, *Osterlogia*, *Trichostrongylus*, *Cooperia* şi *Strongyloides*, precum şi contra *Oxyuridelor*, la ovine şi la bovine.

011—5—039

Diverse

Un nou compus hipoglicemic

Clorhidratul 4-dimetilamino-*N*-metil-2,2-difenil-valeramidă are un efect hipoglicemic, prin faptul că micşorează eliberarea glucozei din ficat, spre deosebire de alţi compuşi antidiabetici, care acţionează prin mai multe căi.

011—5—040

Molibdenul este un supraconductor de electricitate

Molibdenul metalic foarte pur s-a dovedit a fi un supraconductor de electricitate în jurul temperaturii de 1°K. Acest efect nu a fost observat pînă în prezent din cauza urmelor de impurităţi conţinute în molibden. Se crede că şi alte metale considerate pînă în prezent că nu pot deveni supraconductoare pot avea acest efect în cazul cînd ele vor fi obţinute în stare suficient de pură.

011—7—017

Agenţi de chelatare sub formă de fibre

Fibrele şi ţesăturile poliacrilice, parţial transformate în poliamidoxime, sînt agenţi de chelatare foarte selectivi faţă de unele metale grele, ca, de exemplu, fier, cupru, aur, uraniu etc. Ionii acestor metale sînt reţinuţi cantitativ din soluţii cu aceste fibre.

O ţesătură din fibre parţial transformate în poliamidoxime elimină cantitativ urmele de fier şi de cupru dintr-o baie de nichelare.

011—7—018

Folosirea compuşilor de reniu drept catalizatori

Folosirea compuşilor de reniu drept catalizatori este în continuă creştere. Aceasta se datoreşte atît preţului relativ redus al reniului (aproximativ 50% din acela al platinei) cît şi proprietăţilor deosebite ale catalizatorilor.

Heptasulfura de reniu, R_2S_7, şi heptaseleniura de reniu, R_2Se_7, sînt catalizatori de hidrogenare foarte selectivi, activi în intervalul de temperatură de 50—250°C, la presiuni de 60—400 at. Ele nu pierd activitatea în aer sau într-o atmosferă umedă. O serie de hidrogenări au loc cu randamente de 100%, ca, de exemplu, hidrogenarea tiofenului în tetrahidro-tiofen, fără scindarea legăturii carbon-sulf sau transformarea acizilor alifatici sau aromatici nesaturaţi în acizi saturaţi. În general, aceşti doi compuşi sînt mai activi decît sulfurile de molibden şi de cobalt. Heptasulfura de reniu este mai activă decît heptaseleniura, însă este mai puţin rezistentă la otrăvire decît aceasta.

Heptoxidul de reniu, R_2O_7, este catalizatorul cel mai eficient, cunoscut pînă în prezent, pentru hidrogenarea acizilor carboxilici în vederea obţinerii alcoolilor corespunzători. Temperatura de reacţie variază pentru acizii monovalenţi între 150 şi 170°C, iar pentru acizii bivalenţi între 200 şi 250°C, la presiunea de 135—270 at, deci la o temperatură mai redusă cu 100—250°C decît era necesară la folosirea catalizatorilor de cupru sau de cromit în acelaşi scop. În timpul reacţiei, R_2O_7 se reduce, formîndu-se negru de reniu recuperabil.

Reniul metalic poate servi drept catalizator la hidrogenarea oxizilor de azot în amoniac, a oxidului de carbon în hidrocarburi şi la sinteza directă a amoniacului. El poate fi folosit, de asemenea, ca activator pentru catalizatori de nichel pe un suport de gel de silice în proporţie de 5% faţă de nichel.

Perrenaţii catalizează în soluţia apoasă reducerea arsenaţilor de către clorura stanoasă, cît şi oxidarea clorurii stanoase prin percloraţi. Ambele reacţii pot fi folosite în chimia analitică.

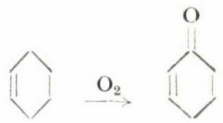
Reniul metalic, precum şi oxizii, fosfurile şi disulfura de reniu sînt, de asemenea, catalizatori eficienţi de dehidrogenare. După autori sovietici, reniul metalic este superior cuprului şi altor catalizatori folosiţi în acest scop. Izopropanolul poate fi dehidrogenat cu reniu metalic în acetonă, cu un randament de 85% la 400°C, însă reniul metalic pe un suport de cărbune activat dă un randament de peste 90% în acetonă, la temperaturi de numai 150—200°C.

Din cauza activităţii prea energice, metanolul se descompune complet pe un catalizator de reniu metalic. Prin otrăvire parţială cu oxid de arsen sau cu hidrogen sulfurat, reniul transformă metanolul în formaldehidă.

În industria petrochimică, reniul metalic pe un suport de cărbune activat poate servi la dehidroaromatizarea şi la reformarea hidrocarburilor naftenice şi parafinice în vederea obţinerii aromatelor. La reformarea fracţiunilor de ulei brut are loc concomitent o serie întreagă de reacţii, ca, de exemplu, dehidrogenarea ciclohexanelor, dehidroaromatizarea alchilciclopentanilor, dehidrociclizarea parafinelor etc. Alţi catalizatori mai stabili sînt oxizii de reniu pe un suport de alumină, care transformă aproape cantitativ, la 500—510°C şi la presiunea de 5 at, ciclohexanul în benzen.

Reniul metalic, aliajele de reniu şi oxizii de reniu sînt adecvaţi şi drept catalizatori de oxidare în fază gazoasă, precum şi în fază lichidă. Oxidul de reniu poate servi ca promotor pentru catalizatori de oxid de telur, la oxidări foarte selective ale grupelor metil sau metilen, adiacenţi la o legătură dublă sau triplă:

$$H_2C = CH - CH_3 \xrightarrow{O_2} H_2C = CH - CHO + H_2O$$



$$R \cdot CH_2 - CH_2OH \xrightarrow{{}^3/_2O_2} R \cdot \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CHO + 2H_2O$$

Aceşti catalizatori sînt folosiţi pe suport de silice sau de alumină.

Pentru oxidări în faza gazoasă, aliajele cu un conţinut mic în reniu sînt mai eficiente şi mai rezistente la otrăvire. Astfel, wolframul cu 10% reniu catalizează oxidarea bioxidului de sulf în trioxid de sulf, iar un aliaj din platină şi reniu dă la oxidarea amoniacului randamente mai bune, lucrînd mai uniform şi avînd o rezistenţă mai mare la otrăvire.

În soluţii apoase, oxizii de reniu inferiori (ReO_x) catalizează oxidarea azotiţilor în azotaţi, a sulfiţilor în sulfaţi etc.

Halogenurile şi oxizii de reniu catalizează reacţiile de dehidroclorurare ale compuşilor organici. Astfel 1,1-dicloretanul poate fi transformat în clorură de vinil, pe cînd compusul corespunzător 1,2-diclorurat rămîne neatacat.

Reniul metalic şi heptasulfura de reniu sînt catalizatori foarte eficienţi pentru reacţiile de schimb ale izotopilor. Ca exemple pot fi menţionate formarea moleculelor de $^{14}N^{15}N$ din $^{14}N_2$ şi $^{15}N_2$ sau deuterarea amoniacului şi a apei.

Heptasulfura şi heptaseleniura de reniu se obţin uşor prin introducerea hidrogenului sulfurat, respectiv a hidrogenului seleniat, într-o soluţie acidulată cu acid clorhidric, a perrenaţilor.

011—7—019

RECENZII

E. Herrmann: **Handbuch für den Pigmentverbraucher** (Manual pentru consumatorul de pigmenţi). *Curt R. Vincentz Verlag, Hannover*, 1962, 292 *pagini*, 60 *figuri*, 6 *tabele de culori şi* 65 *tabele.*

Pigmentarea are un rol esenţial în diverse ramuri industriale importante din punct de vedere economic. La rezolvarea problemelor de pigmentare, care se ivesc zilnic, trebuie cunoscute procedeele de fabricare şi, mai cu seamă, comportarea pigmenţilor la aplicarea tehnică.

Manualul pentru consumatorul de pigmenţi constituie un indicator preţios pentru practică, deoarece menţionează cu prioritate experienţele dobîndite la prelucrarea pigmenţilor. Concomitent se expun relaţiile ce reies referitor la comportarea generală fizică şi chimică a pigmenţilor şi a principalelor produse componente, proprietăţile şi prelucrarea lor, precum şi alegerea adecvată pentru diversele scopuri de aplicare. Lucrarea se compune din şase părţi principale, cuprinzînd atît bazele fizice şi de chimie generală a pigmenţilor, cît şi descrierea detaliată a diverşilor pigmenţi (albi, negri, albaştri, verzi, galbeni, roşii, pigmenţi de culori intermediare, pigmenţi protectori de rugină şi grupe speciale de pigmenţi). Grupa a treia prezintă dispergarea pigmenţilor şi a preparatelor de pigmenţi în general, cum şi pentru anumite scopuri, de exemplu pentru industria lacurilor şi cernelurilor, industria materialelor plastice. O deosebită dezvoltare s-a dat prezentării aplicaţiilor pigmenţilor în diferite ramuri industriale, care se ocupă cu vopsirea produselor lor: industria lacurilor, a cernelurilor de tipar, a materialelor plastice, a cauciucului, a vopselelor etc.

O anexă a cărţii prezintă un bogat material bibliografic adus la zi, un cuprins pentru tabelele de culori, figuri şi tabele şi un index amplu care subliniază valoarea de utilizare a acestei cărţi noi, atît de

importantă pentru consumatorii de pigmenţi.

O. K. Sokolov: **Determinarea activităţii superficiale a sărurilor topite (a oxizilor).** *Izvestiia vîsşih ucebnîh zavedenii. Ţvetnaia metallurghiia, nr. 3/1962, p. 67—70.* S-a elaborat o metodă pentru determinarea activităţii superficiale şi a tensiunilor interfazice în medii topite, în funcţie de valoarea forţei de interacţiune dintre ionii cu semn contrar, calculată cu ajutorul ecuaţiei lui Coulomb. Se dă o tabelă cuprinzînd valorile forţelor de atracţie dintre cation şi anion pentru un număr mare de oxizi şi săruri.

A. G. Gobjila: **Influenţa parafinei asupra stabilităţii emulsiilor naturale de ţiţei.** *Izvestiia VUZ, nefti i gaz, nr. 5/1962, p. 69—73.* Parafina solidă dispersată, a cărei suspensie în ţiţei este stabilizată prin soluţii de răşini, participă la stabilizarea emulsiei. Concentrîndu-se ca microdispersie în jurul picăturilor de emulsie, ea împiedică în mod mecanic agregarea lor sau, creînd structuri spaţiale compacte, include în reţeaua spaţială formată picături de emulsie. În felul acesta se înlătură atît agregarea lor cît şi pătrunderea dezemulsionatului spre suprafaţa picăturilor.

M. G. Mamedli, M. S. Aliev: **Studiul transformărilor unor hidrocarburi în prezenţa clorurii de aluminiu.** *Izvestiia VUZ, nefti i gaz, nr. 5/1962, p. 75—78.* Autorii au studiat transformările unor hidrocarburi (cetan, tetramerul propilenei şi dodecilbenzenul) care pot intra în compoziţia fracţiunii de petrol de la cracarea termică (materie primă pentru obţinerea motorinei) sub acţiunea clorurii de aluminiu, la o temperatură de 220°C şi la o durată de contact de 30 min.

Cercetările au arătat că hidrocarburile menţionate sînt impure, iar fracţiunea 150—280°C reprezintă amestecuri de produşi cu indici fizico-chimici deosebiţi de materia primă iniţială.

N. M. Nikolaeva, V. I. Paramonova, V. B. Kolîcev: **Studiul hidrolizei uraniului în soluţii de azotaţi.** *Izvestiia sibirskovo otdelenia AN S.S.S.R., nr. 3/1962, p. 70—79.* Autorii au studiat primele faze de hidroliză a uraniului în soluţii cu ajutorul metodelor de *p*H-metrie, spectrofotometrie şi schimb ionic.

Pe baza cercetărilor s-a stabilit că prima fază de hidroliză a uraniului în soluţii diluate (0,001—0,05 *M*) este formarea ionului $U_2O_5^{2+}$.

În soluţiile concentrate şi acide, hidroliza uraniului are loc după un mecanism diferit decît în cazul soluţiilor diluate ($C < 0{,}1$ *M*).

V. V. Molceanova, V. G. Pluisnin, I. A. Alekseeva: **Despre efectul de orientare la metilarea benzenului cu clorură de metil în prezenţa clorurii de aluminiu.** *Izvestiia sibirskovo otdelenia AN S.S.S.R., nr. 3/1962, p. 80—83.* Scopul lucrării constă în studierea variaţiei compoziţiei izomere a metilbenzenilor în procesul reacţiei de metilare în funcţie de timp.

În scopul determinării efectului de orientare în reacţia de metilare a benzenului, s-au efectuat experienţe de metilizare a acestuia în prezenţa a 0,1 moli Al_2Cl_6 la 60°C, cu analiza completă a metilbenzenilor formaţi prin metoda dispersiei luminii. În condiţiile arătate, orientarea în poziţia meta este predominantă.

Iu. P. Kitaev, G. K. Budnikov: **Utilizarea polarografiei în chimia organică.** *Uspehi himii,* **31**, *nr. 6/1962, p. 670—700.* Monografia este consacrată celei de-a 100-a aniversări a teoriei structurii combinaţiilor organice a lui Butlerov şi celei de-a 40-a aniversări a descoperirii polarografiei de către Heyrovski, utilizate cu succes în prezent la studiul structurii, proprietăţilor şi reacţiilor substanţelor organice.

Principalele capitole ale monografiei sînt consacrate studiului structurii şi influenţei substituenţilor asupra reactivităţii compuşilor organici, identificării legăturilor de hidrogen şi a nucleelor chelatice, studiului transformărilor tautomere şi al stereoizomeriei, cineticii reacţiilor chimice, precum şi transpoziţiilor moleculare. În încheiere se face o serie de consideraţii asupra relaţiei dintre datele polarografice şi datele altor metode de cercetare.

E. I. Tiniakova, B. A. Dolgoplosk, T. N. Kurenghina: **Polimerizarea sub acţiunea sistemelor catalitice care conţin carbonili de cobalt sau wolfram şi halogenură de dietilaluminiu.** *Vîsokomolekulearnîe soedinenia, nr. 6/1962, p. 828.* Stabilind structura complexului catalitic insolubil format din tetracarbonilul de cobalt şi clorura de dietilaluminiu, autorii arată că acest sistem calitativ iniţiază reacţia la polimerizare a dienelor şi a cîtorva olefine.

Trebuie subliniat faptul că complexul catalitic activ este format numai din tetracarbonilul de cobalt cu halogenurile de dietilaluminiu, deoarece, prin înlocuirea acestora din urmă cu trietilaluminiu, precipitatul obţinut este inactiv.

Sistemul catalitic omogen obţinut pe bază de hexacarbonil de wolfram şi clorură de dietilaluminiu prezintă, de asemenea, o activitate bună pentru reacţia de polimerizare a butadienei şi izoprenului.

A. F. Dokukina, E. I. Egorova, G. V. Kazennikova, M. M. Koton, K. A. Koşeeikov, Z. A. Smirnova, T. V. Talaleva: **Copolimerizarea stirenilor fluorsubstituiţi cu monomeri vinilici.** *Vîsokomolekulearnîe soedinenia, nr. 6/1962, p. 885.* Studiul de faţă se ocupă cu condiţiile de copolimerizare a unor stireni fluorsubstituiţi cu 2,5-dimetilstiren, stiren şi metilmetacrilat.

Dintre stirenii substituiţi cu fluor au fost aleşi α,β,β′-trifluorstirenul, *o*-, *m*- şi *p*-metil-α,β,β′- trifluorstirenul şi α,β-difluor-β′-clorstirenul.

Toţi aceşti copolimeri, obţinuţi şi caracterizaţi pentru prima oară, prezintă proprietăţi termice mai bune decît copolimerii corespunzători, obţinuţi pe bază de stiren nesubstituit, stabilitatea termică crescînd o dată cu conţinutul fluorstirenului în polimer.

S. S. Vojuţki, I. I. Markin: **Adeziunea unor elastomeri pe aluminiu şi zinc.** *Vîsokomolekulearnîe soedinenia, nr. 6/1962, p. 926.* Pe baza unei metode elaborate de autori şi care constă în măsurarea rezistenţei la dezlipire a elastomerului respectiv de suprafaţa metalului (aluminiu şi zinc), folosit sub formă de foaie flexibilă, s-a studiat adeziunea diferiţilor elastomeri pe aluminiu şi zinc.

Cercetările efectuate au arătat că fenomenul de adeziune a elastomerilor polari şi nepolari de suprafaţa moleculelor se datoreşte unor cauze absolut diferite.

Dacă în cazul elastomerilor nepolari, adeziunea este determinată mai ales de forţele de dispersie, iar rezistenţa la dezlipire, de umplerea defectelor de suprafaţă ale metalului de către elastomer, în cazul elastomerilor polari fenomenul cercetat depinde de forţe moleculare mult mai puternice (interacţiune dipol-dipol, ion-dipol sau legătura de hidrogen) sau chiar de formarea unor legături chimice.

A. A. Tagher, A. I. Suvorova, L. N. Goldîrev, V. I. Essafov, V. L. Berestova: **Plastifierea polistirenului cu esterii acizilor difenic şi naftalic.** *Vîsokomolekulearnîe soedinenia, nr. 6/1962, p. 803.* Studiind influenţa unor plastifianţi, şi anume a diesterilor acizilor difenic şi naftalic, cît şi a monoesterilor acidului difenic asupra temperaturii la casanţă a polistirenului, autorii au constatat că există o legătură directă între capacitatea de plastifiere a esterului respectiv şi compatibilitatea sa cu polistirenul.

Astfel cu cît este mai scăzută temperatura critică de amestecare, cu atît coboară temperatura de casanţă T_c.

Trebuie subliniat faptul că valoarea lui T_c descreşte treptat cu creşterea lungimii radicalului alchilic din molecula esterului, constatîndu-se totuşi că, pentru o anumită mărime-limită a acestui radical, temperatura de casanţă începe să crească.

Z. A. Azimov, S. P. Miţenghendler, A. A. Korotkov: **Sinteza poli-*n*-butilmetacrilatului cu structură stereospecifică.** *Vîsokomolekulearnîe soedinenia, nr. 6/1962, p. 835.* Lucrarea de faţă face parte din seria de studii din ciclul de sinteză şi de stabilire a structurii poli-*n*-metacrilatului.

La polimerizarea catalitică în fază omogenă a *n*-butilmetacrilatului cu butil-litiu la −50°C în solvenţi care nu solvatează sau solvatează slab centrii activi de polimerizare (toluen, hexan, eter dietilic), autorii au obţinut polimeri necristalini cu structură izotactică, în timp ce în mediu de amoniac lichid sau tetrahidrofuran (catalizator litiu metalic, respectiv naftilsodiu) s-au obţinut polimeri cu structură sindiotactică.

Polimeri ai *n*-butilmetacrilatului cu greutate moleculară maximă au fost obţinuţi în mediu de toluen.

K. A. Andreanov, S. V. Picihadze: **Poliorganotitanosiloxanii. Sinteza poli-bis-(acetilacetonat)-titanometilfenilsiloxanilor pe bază de bis-(acetilacetonat)-dibutoxititan.** *Vîsokomolekulearnîe soedinenia, nr. 6/1962, p. 839.* Poli-bis-(acetilacetonat)-titanometilfenilsiloxanii au fost sintetizaţi pe două căi, şi anume: prin reacţia de condensare a metilfenildiacetoxisilanului cu bis-(acetilacetonat)-di-butoxititanul şi prin hidroliza concomitentă a metilfenildietoxisilanului cu monomerul cu conţinut de titan amintit, în mediu de toluen.

Concomitent au fost studiate compoziţia, spectrele IR, proprietăţile termomecanice şi solubilităţile lor în diferiţi solvenţi.

Temperatura de casanţă a acestor polimeri depinde de raportul dintre atomii de titan şi siliciu.

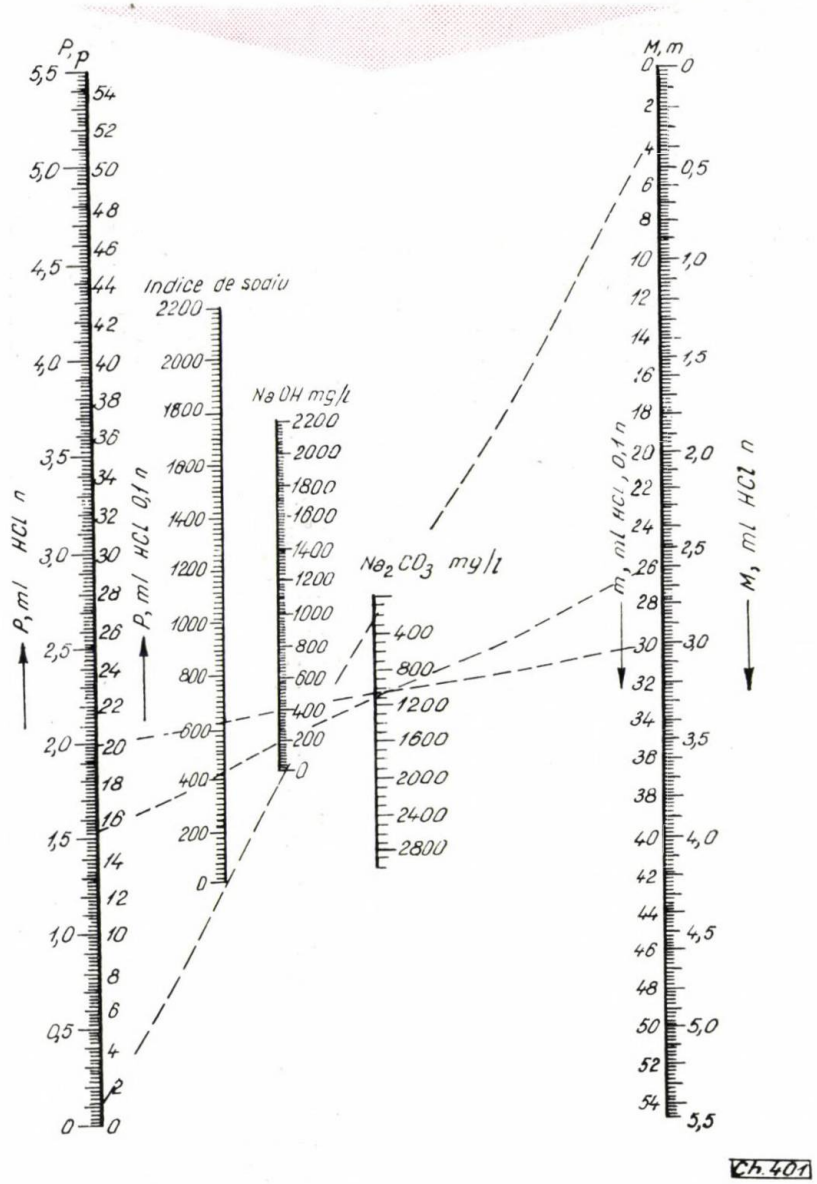
L. S. Vasilevskaia, A. I. Kondrasina, G. G. Şifrina: **Metodă spectrochimică pentru determinarea borului în siliciu şi în compuşii lui.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 6/1962, p. 674.* S-a elaborat o metodă spectrală de determinare a borului în concentratul care se obţine în urma îndepărtării componentului de bază al siliciului sub formă de tetrafluorură în prezenţa manitei. Sensibilitatea metodei este cuprinsă între 1.10^{-5} şi 5.10^{-7}%.

A. F. Pcelinţeva, N. A. Rakov, L. P. Sliusareva: **Metodă spectrochimică de determinare a urmelor de bor în tetraclorura de siliciu de înaltă puritate.** *Zavodskaia laboratoriia, nr. 6/1962, p. 677.* S-a elaborat o metodă de concentrare a borului în tetraclorura de siliciu de înaltă puritate bazată pe proprietatea trifenilclormetanului de a forma cu borul un complex insolubil, $(C_6H_5)_3CCl.BCl_3$; tetraclorura de siliciu se separă de complexul format prin distilare. Metoda permite determinarea borului în limitele $1.10^{-2}-4.10^{-7}$%.

E. V. Margulis, N. S. Milskaia: **Relativ la influenţa dăunătoare a sulfurilor de cupru în procesul de prăjire a concentratelor plumboase.** *Tvetnie metalli, nr. 6/1962, p. 31.* S-a studiat influenţa pe care o au sulfurile de cupru (covelina şi calcozina) asupra procesului de prăjire aglomerantă a concentratelor plumboase. S-a constatat, experimentînd în condiţii industriale, că o creştere a conţinutului de cupru de 1,6% coboară gradul de desulfurare a concentratului plumbos cu 35%, datorită formării unui eutectic sulfură de plumb—sulfură de cupru, care formează o peliculă pe suprafaţa particulelor supuse prăjirii.

Nomogramă pentru determinarea alcalinităţii şi a cifrei de sodiu la epurarea chimică a apei de alimentare pentru cazane

O. Frehden



Pentru determinarea acestor caracteristici se titrează 100 ml de apă de cazan cu acid clorhidric folosindu-se drept indicatori fenolftaleina şi metiloranj succesiv. Fie:

P — consumul de ml HCl n faţă de fenolftaleină;
M — consumul de ml HCl n faţă de metiloranj;
p — consumul de ml HCl $n/10$ faţă de fenolftaleină;
m — consumul de ml HCl $n/10$ faţă de metiloranj.

Atunci:

conţinutul în Na_2CO_3 este $106(M-P)$ mg/l sau $10{,}6(m-p)$ mg/l;
conţinutul în NaOH este $40(2P-M)$ mg/l sau $4{,}0(2p-m)$ mg/l;
şi indicele de sodiu:

$$\text{mg/l NaOH} + \text{mg/l}\,\frac{Na_2CO_3}{4{,}5} =$$

$$= (2P-M)\cdot 40 + \frac{(M-P)}{4{,}5}\cdot 106 =$$

$$= 56{,}45\,P - 16{,}45\,M.$$

Prin unirea punctelor P şi M, respectiv p şi m, care reprezintă consumurile respective de acid clorhidric, reprezentate pe scalele P şi M (respectiv p şi m), se obţin la punctele de intersecţie pe cele trei scale interioare direct alcalinităţile şi indicele de sodiu.

Exemple:

I. $P=2$ ml, $M=3$ ml
conţinut în sodă = 1 060 mg/l;
conţinut în hidroxid de sodiu = 400 mg/l;
indice de sodiu = 630.

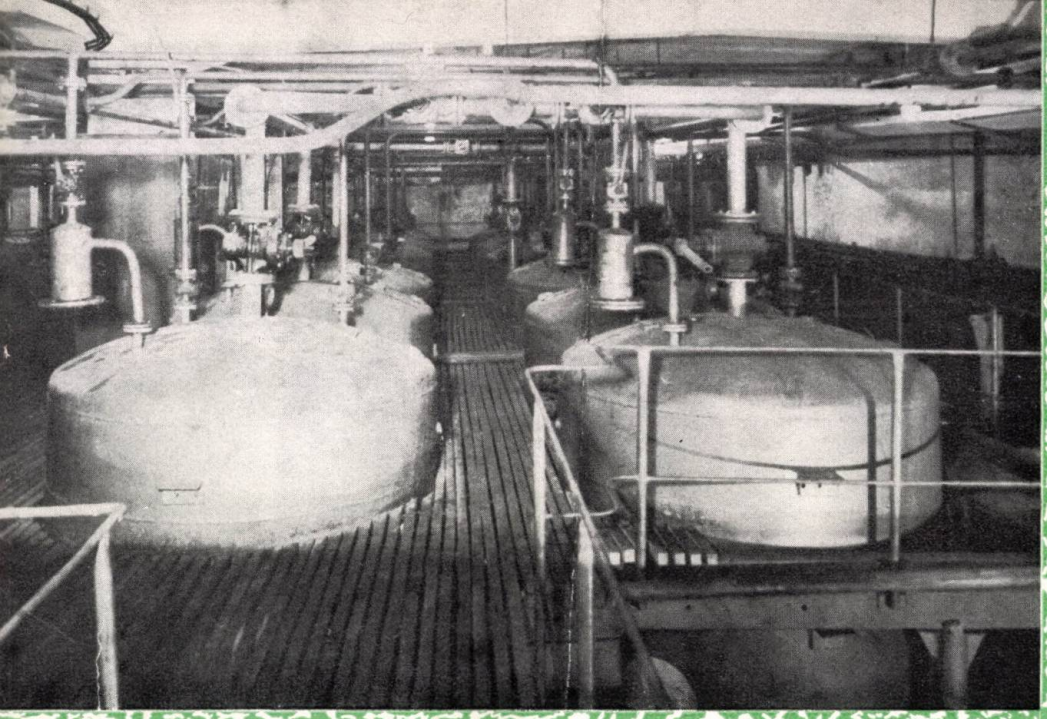
II. $p=15{,}4$ ml, $m=25{,}8$ ml
conţinut în sodă = 1 100 mg/l;
conţinut în hidroxid de sodiu 200 mg/l;
indice de sodiu = 445.

III. $p=1{,}5$ ml, $m=2{,}9$ ml
conţinut în sodă = 148 mg/l;
conţinut în hidroxid de sodiu = 4 mg/l;
indice de sodiu = 37.

Bibliografie

1. Stanislavievici, L. Controlul apei şi al reactivilor de epurare pentru exploatările industriale Editura tehnică, Bucureşti, 1950.
2. Nichterlein, F. În: Chem. Fabrik 5, 1932, p. 388.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de M.I.P.C. Administraţia: Bd. N. Bălcescu nr. 16, telefon 13.52.23. Abonamentele se primesc la sediul redacţiei şi al administraţiei. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei — Sectorul publicaţiilor tehnice Bd. N. Bălcescu nr. 16 — Raionul 30 Decembrie, cont 0136—402—17 B.R.P.R. Filiala „30 Decembrie" Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 5. Taxele poştale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 550/11759/1962. Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti.



I.I.S. VISCOFIL

POPEȘTI-LEORDENI
ȘOS. OLTENIȚEI 202

produce:

pentru țesătorii:

fire de mătase viscoză mată și lucioasă
între 65 și 300 den
păr artificial

pentru filaturi de lînă:

vată din viscoză

pentru anvelope de cauciuc:

rețea cord din viscoză

pentru industria chimică și agricultură:

sulfură de carbon

pentru industria pielăriei:

soluție de sulfhidrat de sodiu tehnic

pentru industria celulozei și industria pielăriei:

sulfat de sodiu cristalizat

pentru ambalaje:

celofan din viscoză

viscofil

UZINELE CHIMICE TURDA

Produse anorganice

Sodă caustică — leşie şi solidă
Acid clorhidric tehnic
Acid clorhidric p.a.
Hipoclorit de sodiu

Produse organice

Insecticide (detoxan, hexacloran)
Cloroform tehnic
Toluen clorurat

Materiale plastice

Policlorură de vinil — suspensie, emulsie şi pastă

I.I.S. REACTIVUL

produce:

- SUBSTANȚE CHIMICE PENTRU ANALIZE DE LABORATOR
- REACTIVI ANALITICI SPECIALI
- SOLUȚII VOLUMETRICE
- REACTIVI PENTRU ANALIZE CLINICE
- SUBSTANȚE CHIMICE DE CALITATE PENTRU SECTORUL:
  - AGRICOL
  - ALIMENTAR
  - FARMACEUTIC
  - CHIMIC

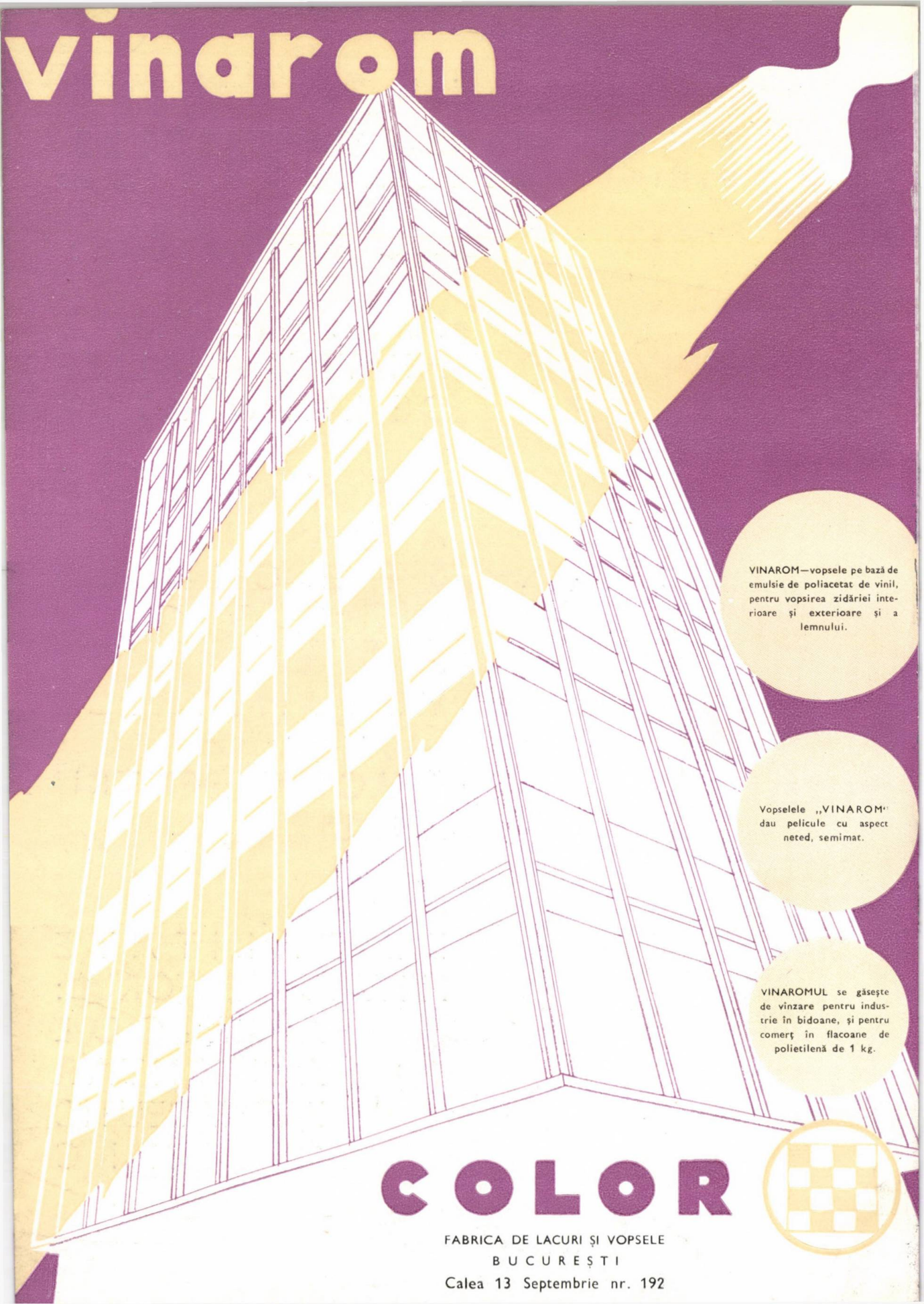
PENTRU INFORMAȚII ȘI SUGESTII SCRIEȚI PE ADRESA:

REACTIVUL

I.I.S. „REACTIVUL"

STR. PUCHENI Nr. 42 RAIONUL LENIN - BUCUREȘTI

vinarom



VINAROM—vopsele pe bază de emulsie de poliacetat de vinil, pentru vopsirea zidăriei interioare şi exterioare şi a lemnului.

Vopselele „VINAROM" dau pelicule cu aspect neted, semimat.

VINAROMUL se găseşte de vînzare pentru industrie în bidoane, şi pentru comerţ în flacoane de polietilenă de 1 kg.

COLOR

FABRICA DE LACURI ŞI VOPSELE
BUCUREŞTI
Calea 13 Septembrie nr. 192

Fabrica chimică Orăştie

Oxid roşu de fier
Oxid galben de fier
Piroluzită tratată
Tanin praf
Sulfat de mangan în soluţie

Produse din materiale plastice

Reductoare de turaţie de diferite tipuri
Utilaj chimic

FCO
ORĂŞTIE

alba super

UZINA DE DETERGENȚI PLOIEȘTI

alba LUX

LIVREAZĂ ÎNTREPRINDERILOR DE STAT ȘI COOPERATISTE, PRECUM ȘI CONSUMATORILOR CASNICI, PRIN REȚEAUA COMERCIALĂ DE STAT, UN AGENT DE SPĂLARE (DETERGENT SINTETIC) PENTRU:

- SPĂLAREA OBIECTELOR ȘI CONFECȚIILOR DIN LÎNĂ, BUMBAC, IN, CÎNEPĂ, FIBRE SINTETICE, MĂTASE;
- SPĂLAREA OBIECTELOR MENAJERE ȘI DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ: LEMN, STICLĂ, FAIANȚĂ, METAL, MATERIALE PLASTICE;
- SPĂLAREA MAȘINILOR, UNELTELOR ȘI VEHICULELOR DE TOATE GENURILE;
- DEGRESAREA OBIECTELOR ÎN DECURSUL FABRICĂRII ȘI REPARĂRII LOR.

PRODUSUL SE LIVREAZĂ ÎN PACHETE DE 250 G ȘI ÎN SACI DE HÎRTIE DE 10 KG, CU URMĂTOARELE MĂRCI:

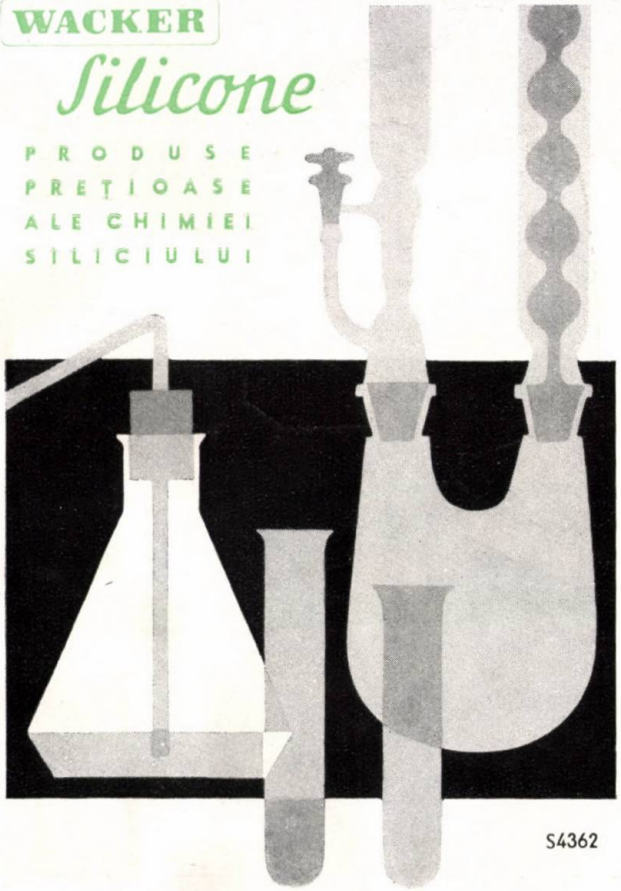
1. ALBA LUX PENTRU LÎNĂ, MĂTASE ȘI FIBRE SINTETICE.
2. ALBA SUPER PENTRU BUMBAC, IN ȘI CÎNEPĂ.
3. DETERGENT INDUSTRIAL PENTRU:

- SPĂLAREA OBIECTELOR MENAJERE ȘI DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ (LEMN, STICLĂ, FAIANȚĂ, MATERIAL PLASTIC, VESELĂ).
- SPĂLAREA MAȘINILOR, UNELTELOR, AUTOMOBILELOR ȘI VEHICULELOR FEROVIARE.
- DEGRESAREA METALELOR ÎNAINTE ȘI DUPĂ PRELUCRARE.

WACKER

Silicone

PRODUSE
PREȚIOASE
ALE CHIMIEI
SILICIULUI



S4362

ULEIURI SILICONICE

pentru sisteme hidraulice, ca agenți de separare la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți de transfer caloric etc.

PASTE SILICONICE

pentru procese de separare, materiale electroizolante etc.

LUBRIFIANȚI SILICONICI

pentru rulmenți și lagăre la temperaturi ridicate și scăzute

ANTISPUMANȚI SILICONICI

pentru îndepărtarea spumei din sistemele apoase și neapoase

AGENȚI DE IMPREGNARE SILICONICI

pentru pielărie, construcții, hîrtie și textile

RĂȘINI SILICONICE

pentru vopsele termorefractare, combinații cu materiale inițiale pentru lacuri organice, lacuri electroizolante etc.

CAUCIUC SILICONIC

vulcanizabil la cald pentru piese turnate și injectate

CAUCIUC SILICONIC

vulcanizabil la rece pentru confecționarea de forme de turnare elastice, ca material de etanșare și căptușire elastic

Vă stăm la dispoziție pentru consultații și material documentar

WACKER-CHEMIE GMBH

München 22, căsuța poștală 1
Republica Federală Germană

ISRS

INGINERI ȘI TEHNICIENI

CITIȚI PUBLICAȚIILE EDITATE DE
Institutul de studii romîno-sovietice
al Academiei Republicii Populare Romîne

Analele romîno-sovietice, seriile:

Matematică-fizică
Metalurgie
Chimie

Revistele de referate, seriile:

Fizică
Chimie
Matematică

Biblioteca Analelor romîno-sovietice, seria:

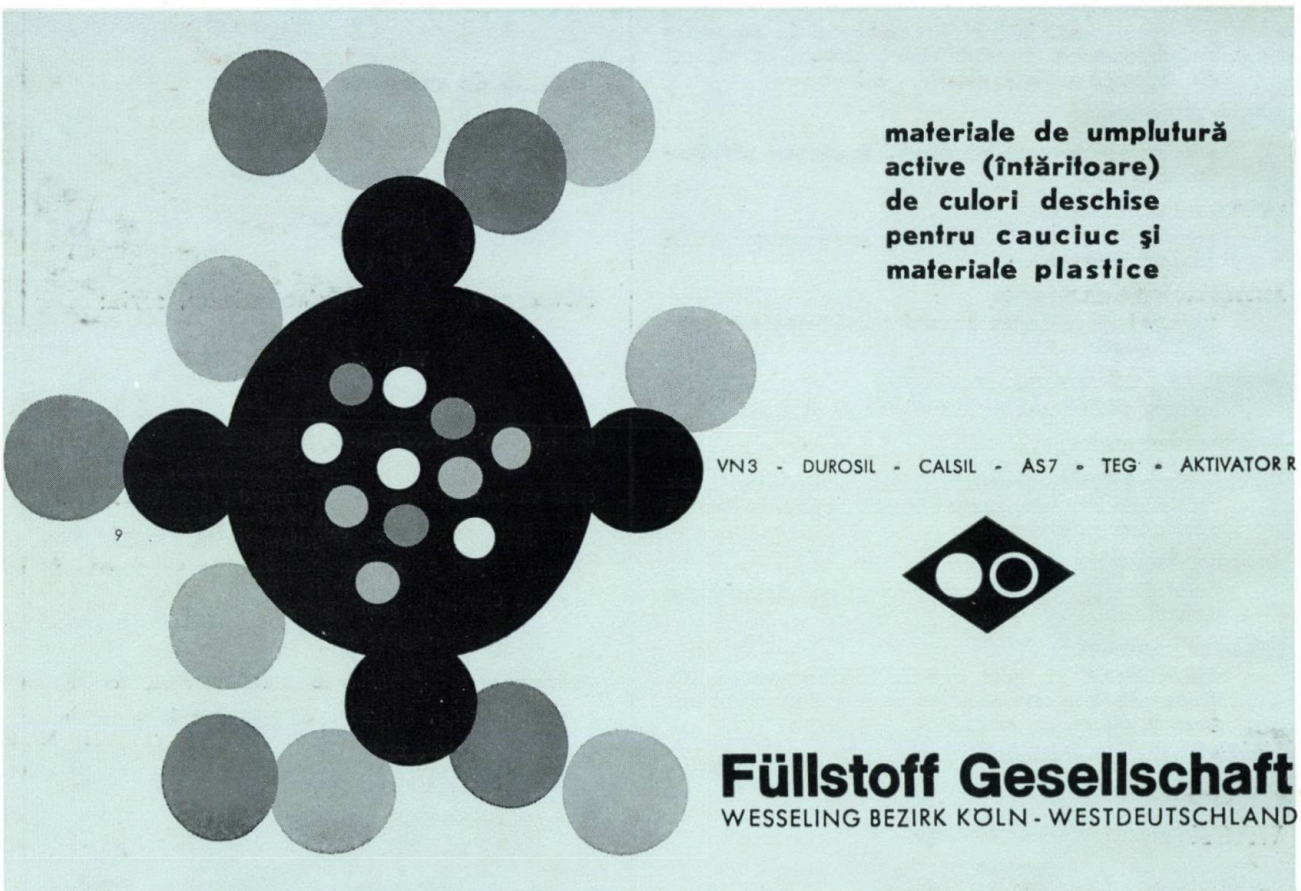
Tehnică

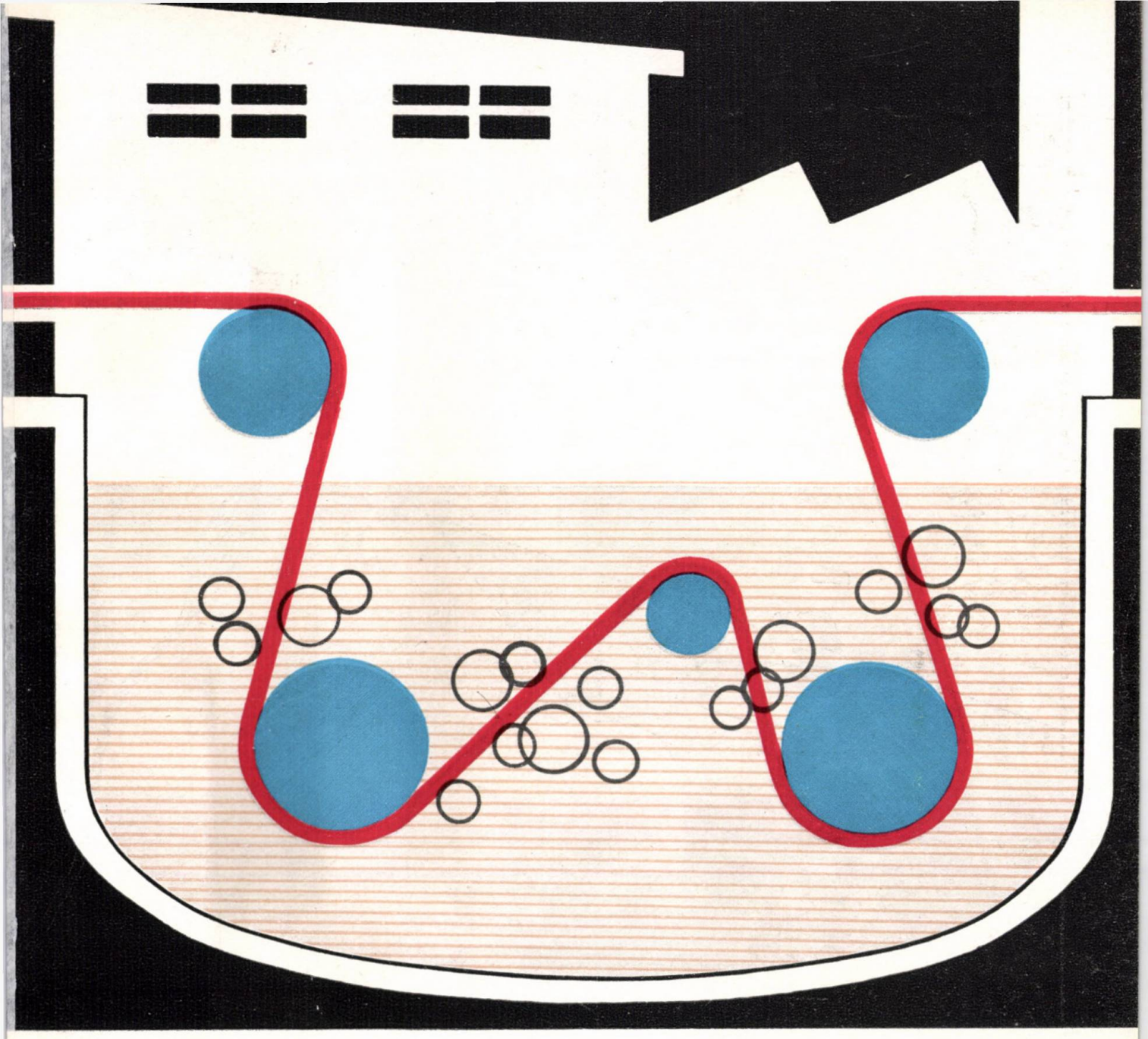
Buletinul de informare științifică

care vă vor sprijini în munca dv. cu bogata experiență a științei și tehnicii sovietice și vă vor informa asupra celor mai recente progrese realizate în aceste domenii.

Abonamentele se primesc la oficiile P.T.T.R., factorii și agenții poștali, difuzorii de presă din întreprinderi și instituții și direct la Institutul de studii romîno-sovietice, București str. Gutenberg nr. 3 bis, raionul Lenin, tel. 14.54.49

Anticoroziv
BUCUREȘTI
SOS. VITAN 112 RAIONUL T.VLADIMIRESCU
TEL. 21.21.60
PRODUSE BURETOASE
DIN SPUMĂ DE LATEX


materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru cauciuc şi
materiale plastice
VN3 - DUROSIL - CALSIL - AS7 - TEG - AKTIVATOR R
Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND



LEUNA RI51

Produs auxiliar neionogen de spălare și vopsire

Se aplică în special în cazul cînd se urmărește îndepărtarea grăsimilor greu emulsionabile de pe fibră.

Avantaje speciale:

Afinitate pentru colorant, acțiune puternică de umectare, putere excepțională de spălare și emulsionare, absența fenomenului de cedare a culorii în cursul procesului de spălare, rezistență bună la frecare a colorantului, la o extragere uniformă în procesul vopsirii.

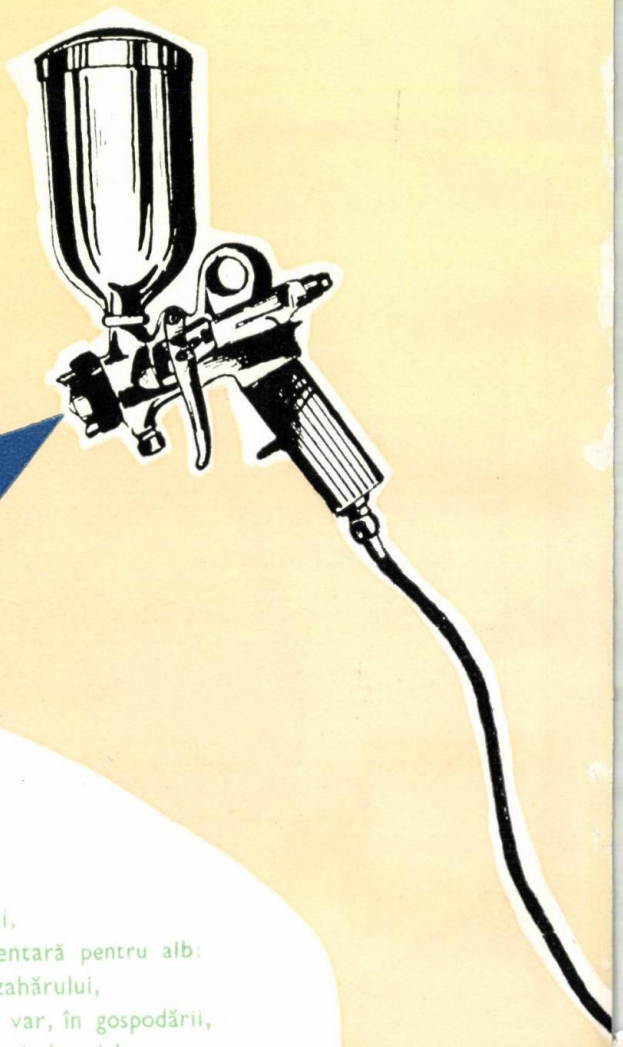
LEUNA

VEB LEUNA WERKE „WALTER ULBRICHT“

Leuna Kr. Merseburg (Republica Democrată Germană).

Informații pentru export prin Secția comercială de pe lîngă Ambasada R.D.G. în R.P.R., Calea Dorobanți 14, București

ULTRAMARIN



Pentru:

vopsele în uleiuri,
culoare complimentară pentru alb:
- în fabricarea zahărului,
- în soluțiile de var, în gospodării,
- în construcțiile industriale.

Folosiți:

pigmentul cu putere de colorare mare, ambalat în cutii a 0,200 kg.

produce:

FABRICA DE PIGMENȚI

Metalochimica

Ploiești

MASE PLASTICE

BUCUREŞTI

PRODUCE:

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante uşor protejate (IP), în următoarele dimensiuni: 13/11; 16/14; 18/16; 25/21,8; 32/28,4 şi 39/35,4.

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante protejate etanş (IPE), în următoarele dimensiuni: 16/14; 20/16,8; 25/21,8; 32/24,4; 40/36,4 şi 50/46.

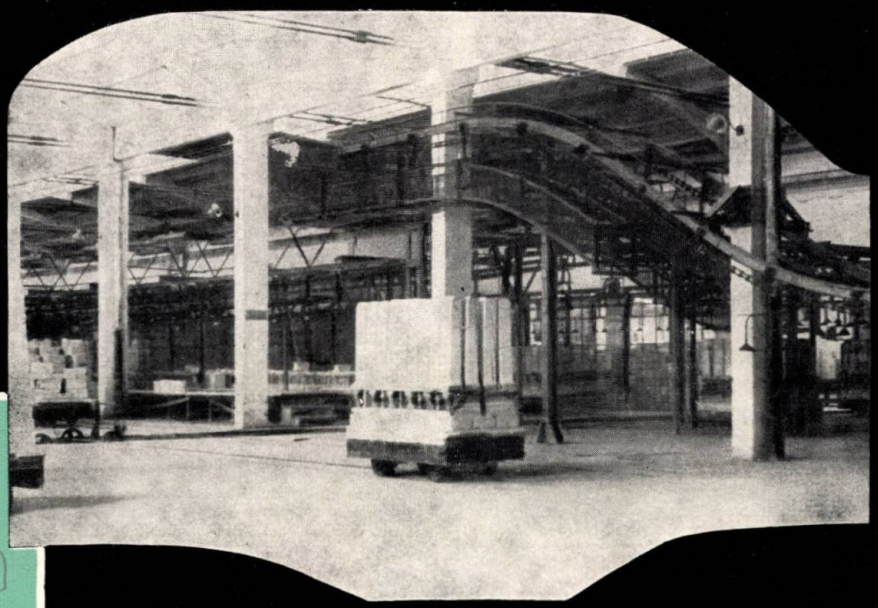
Accesorii din policlorură de vinil, pentru tuburi izolante din policlorură de vinil (IP), şi anume: mufe, curbe 90° şi semicurbe 45°.

Flacoane suflate din polietilenă de înaltă presiune, cu buşoane din materiale plastice.

COMBINATUL CHIMIC „KARL MARX" TÎRNĂVENI

REGIUNEA MUREŞ—
AUTONOMĂ MAGHIARĂ
Telefon 20

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI



oferă:

Articole din gresie antiacidă — plăci pentru pardoseală, cărămizi antiacide, inele Raschig, tuburi de canalizare antiacide şi alte articole speciale.

Plăci de faianţă, dimensiunea 150×150.

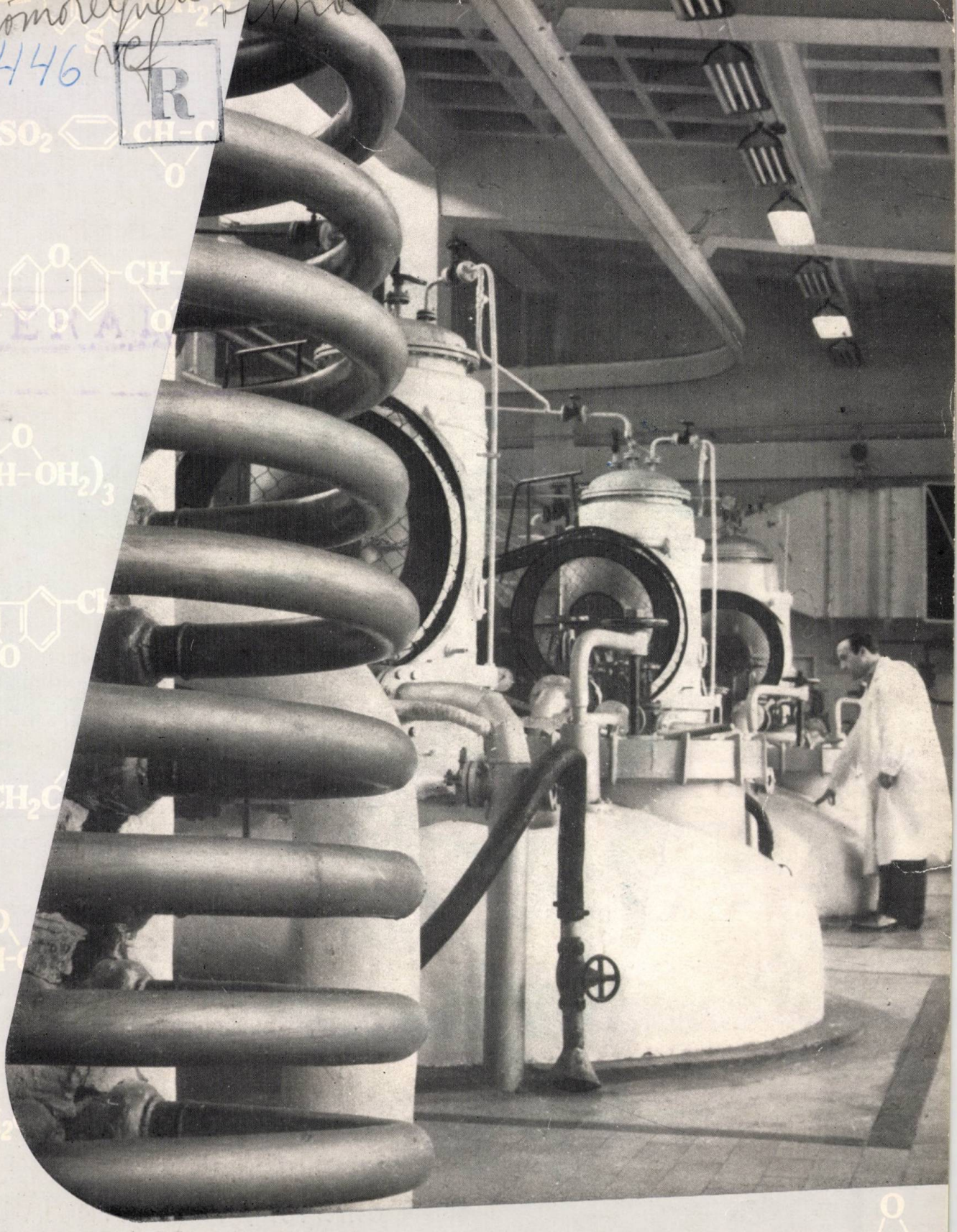
Plăci de faţadă din faianţă, dimensiunea 150×75, cu muchii drepte sau teşite.

Hîrtie fotografică «Arfo» pe bază de bromură de argint.

Produse clorosodice: clorură de calciu calcinată şi hidratată, hipoclorit de sodiu, hidrogen etc.

E 1446

12



REVISTA DE CHIMIE

București, decembrie 1962, vol. 13, p. 705–768

Coloroom
CODLEA

COLORANTI PENTRU INDUSTRIA TEXTILA SI DE PIELARIE, PRODUSE INTERMEDIARE, HIRTIE HELIOGRAFICA, PRODUSE AJUTATOARE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC

COLORCOM

CODLEA

REVISTA DE CHIMIE

MŰSZAKI KÖNYVTÁRI ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Cuprins

P. POTOP 705–717 Valorificarea bioxidului de sulf din gazele reziduale. Nota I

E. ȘERBAN, L. CREANGĂ și D. MARCUS 718–723 Prelucrarea zăcămintelor indigene de diatomit în vederea utilizării lor la filtrări și umpluturi

M. PANAITESCU și E. PALTIN 724–728 Degradarea și stabilizarea clorurii de polivinil. Contribuții la sinteza unor derivați organostanici

C. CRAIU 729–734 Considerații asupra proprietăților de descompunere a acetilenei

D. SĂNDULESCU, A. HANEȘ și R. BULĂCEANU 735–744 Spectrometrie de masă

LABORATOR

AL. DIMITRIU și I. GOLDHAAR 745–749 Analiza electrografică a minereurilor

GH. GÎȚĂ și E. GÎȚĂ 749–751 Folosirea analizei termice diferențiale la caracterizarea unor materii prime utilizate în industrie

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

D. COSTIAN 753–755 Sinteza unui cationit polistirenic

PROTECȚIA MUNCII

SCURTE COMUNICĂRI

GH. CIUȘTEA, C. DEMETRESCU și L. IVAN 755 Noi reacții de substituție a grupării carboxil și a altor grupări acide

I. DRĂGUȘIN și E. DUMITRU 757 Metodă rapidă de analiză a cromitului de cupru

A. DEMIAN și W. SCHMIDT 757–758 Dozarea spectrofotometrică și fotocolorimetrică a 2,4-dinitro-4'-oxidifenilaminei

R. VASILIEV, V. SCÎNTEE, I. CHIALDA, E. SIȘMAN, J. FRUCHTER și M. JECU 758 Identificarea și dozarea antipirinei, piramidonului și a novalginei în amestecurile care conțin aceste trei componente

GH. HAGYMAȘ, C. FIROIU și I. RĂDUCANU 759–760 Obținerea trifluorurii de cobalt prin sinteză directă

CRONICĂ

760

RECENZII

761–763

DOCUMENTARE

763–766

INDEX ALFABETIC PE AUTORI SI PROBLEME PENTRU ANUL 1962

767–768

COMITETUL DE REDACȚIE

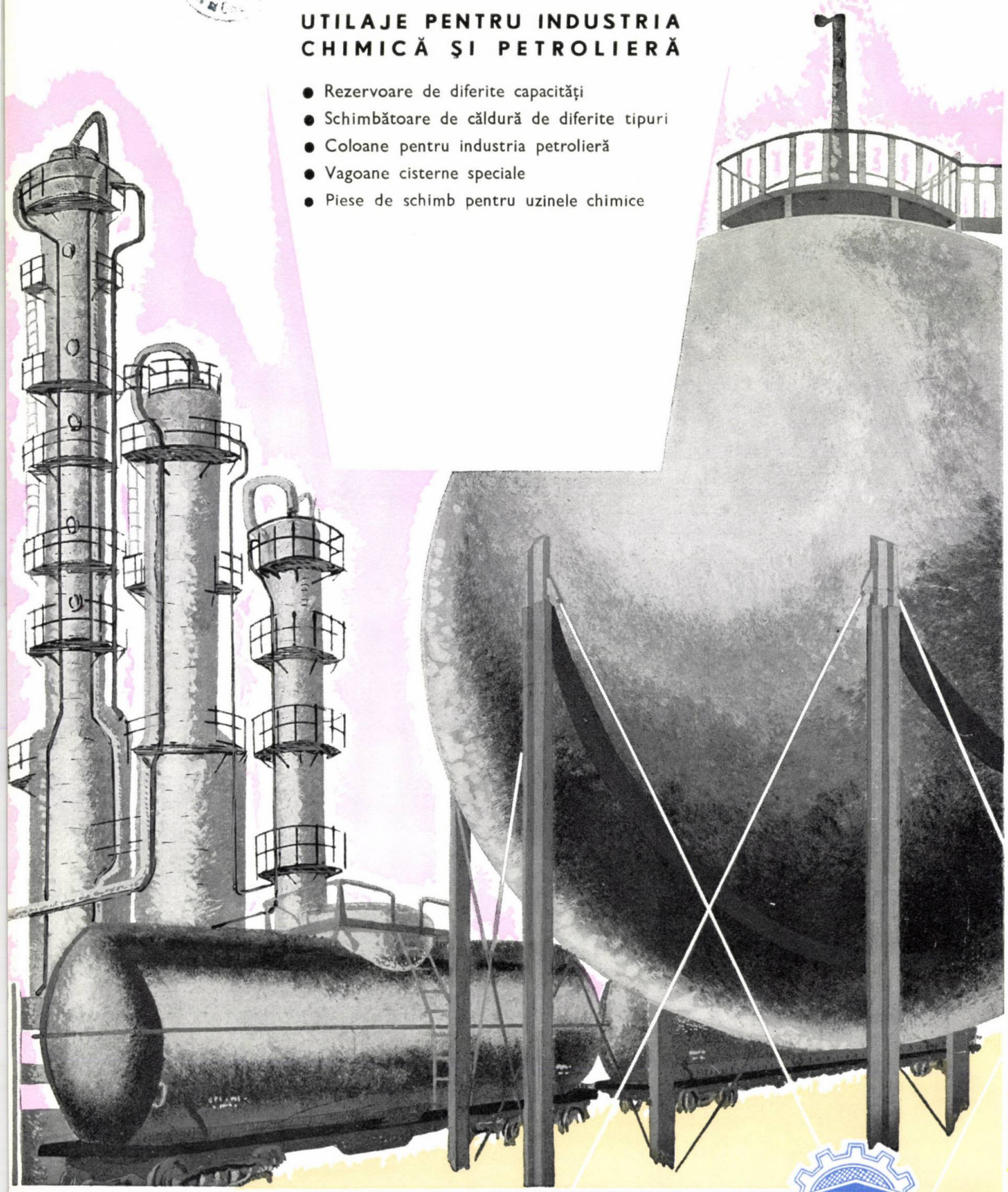
Ing. **dr. I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C.D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**

Fotografia de pe coperta I reprezintă Fabrica de antibiotice — Iași, secția de fermentare streptomicină.

UZINELE 23 AUGUST

UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ

- Rezervoare de diferite capacităţi
- Schimbătoare de căldură de diferite tipuri
- Coloane pentru industria petrolieră
- Vagoane cisterne speciale
- Piese de schimb pentru uzinele chimice



UZINELE 23 AUGUST BD. MUNCII Nr. 256 • BUCUREŞTI • TEL. 21.60.30

123A

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRÉS BOLYMÉNYÁCIÓS KÖZPONT 1883

СОДЕРЖАНИЕ

П. Потоп, Использование двуокиси серы из остаточных газов. Заметка I. 705
Е. Шербан, Л. Крянга и Д. Маркус, Разработка отечественных диатомитовых месторождений в целях использования диатомита для фильтрования и в качестве наполнителя. . 718
М. Панаитеску и Е. Палтин, Разрушение и стабилизация полихлорвинила. К вопросу синтеза ряда органических производных олова. 724
К. Краю, Соображения относительно свойств разложения ацетилена. 729
Д. Сандулеску, А. Ханеш, и Р. Булэчану, Масспектрометрия. 735

ЛАБОРАТОРИЯ

А. Димитриу, и И. Гольдгаар, Электрографический анализ руд. 745
Г. Гыцэ и Е. Гыцэ. Применение термодифференциального анализа для охарактеризования некоторых видов сырья применяемого в промышленности. 749

ОТДЕЛ МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

Д. Костян, Синтез полистирольного катионита 753

ОХРАНА ТРУДА 755

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. Чюштя, К. Деметреску, Л. Иван: Новые реакции замещения карбоксиловой и других кислых групп 757
И. Дрэгушин и Е. Думитру, Скоростной метод анализа хромита меди 757
А. Демиан и В. Шмидт, Спектрофотометрическое и фотоколориметрическое определение 2,4-динитро-4,-оксидифениламина 758
Р. Васильев, В. Скынтее, И. Киалда, Е. Шишман, Ж. Фрухтер и М. Жеку, Идентификация и определение антипирина, пирамидона и новальгина в смесях содержащих эти три компонента. 759
Г. Хагимаш, К. Фирою и И. Рэдукану: Получение трифлуорида кобальта прямым синтезом. 760

ХРОНИКА 761
КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ 763
ДОКУМЕНТАЦИЯ 767
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ПО АВТОРАМ И ПРЕДМЕТАМ

П. Потоп: **Использование двуокиси серы из остаточных газов. Заметка I.**

Приводится классификация упоминаемых в литературе способов, применяемых для абсорбции и использования SO_2, а также из остаточных газов; освещается современное состояние исследовательских работ в этой области. В результате проведенных лабораторных опытов указываются результаты абсорбции в воде SO_2 из остаточных газов с применением оригинального способа, обеспечивающего 99%-ный выход абсорбции и ~ 60%-ный выход десорбции, с получением газа, содержащего более 5% SO_2.

Rev. Chim. 13, 12, p. 705
Д.К. 661.25:66.074.48

М. Панаитеску и Е. Палтин: **Разрушение и стабилизация полихлорвинила. К вопросу синтеза ряда органических производных олова.**

В настоящей работе рассматриваются несколько вопросов механизма разложения полихлорвинила под влиянием тепла и света. Отмечается необходимость стабилизации винилового полимера, а также указываются необходимые свойства вспомогательных стабилизирующих веществ. В статье описывается синтез ряда органических производных олова с целью их оценки.

Rev. Chim. 13, 12, p. 724
Д.К. 678.743

Е. Шербан, Л. Крянга и Д. Маркус: **Разработка отечественных диатомитовых месторождений в целях использования диатомита для фильтрования и в качестве наполнителя.**

В настоящей работе описываются лабораторные исследования диатомита, добытого из отечественных месторождений, проведенные с целью разработки технологии для получения сортов годных для нашей промышленности в качестве вспомогательного фильтрационного материала, и наполнителя.

Описываются характеристики исследованного диатомита, а также наиболее важные операции по обработке его для получения конечных продуктов.

Rev. Chim. 13, 12, p. 718
Д.К. 661.183.2:679.862.5

А. Думитриу и И. Гольдгаар: **Электрографический анализ руд.**

Авторы рассматривают современное состояние развития электрографического анализа руд. Приводятся результаты ряда собственных опытов, а также описывается новая аппаратура, применяемая для проведения этого анализа. Вместе с тем указывается применение ряда новых электрографических реагентов, приводятся отношения комплексирования применяемые в электрографии, а также описывается непосредственное разделение на электрограмме электролитическим путем двух имеющихся в наличии элементов.

Rev. Chim. 13, 12, p. 745
Д.К. 622.34:545.3

INHALTSVERZEICHNIS

P. Potop, Die Verwertung des Schwefeldioxyds aus Abgasen. I-te Notiz 705

E. Şerban, L. Creangă und D. Marcus, Die Verarbeitung der inländischen Diatomiterden zwecks ihrer Anwendung als Filtriermaterialien und Füllstoffe 718

M. Panaitescu und E. Paltin, Der Abbau und die Stabilisierung von Polyvinylchlorid. Beiträge zur Synthese einiger Organozinnderivate 724

C. Craiu, Erwägungen über die Zersetzungsmöglichkeiten von Azetylen 729

D. Săndulescu, A. Haneş und R. Buläceanu, Massenspektrometrie 735

LABORATORIUM

Al. Dimitriu und I. Goldhaar, Die elektrographische Bestimmung von Erzen 745

G. Gîţă und E. Gîţă, Die Anwendung der Thermodifferenzialanalyse zur Charakterisierung einiger Rohstoffe für die Industrie 749

FÜR DEN JUNGINGENIEUREN

D. Costian, Die Synthese eines Polystyrolkationiten 753

ARBEITSSCHUTZ 755

KURZREFERATE

Gh. Ciuştea, C. Demetrescu und L. Ivan, Neue Substitutionsreaktionen der Carboxyl-Gruppe und anderer saueren Gruppen 757

I. Drăguşin und E. Dumitru, Eine Schnellbestimmungsmethode für Kupferchromit 757

A. Demian und W. Schmidt, Die spektrophotometrische und photokolorimetrische Bestimmung von 2,4-Dinitro-4'-oxydiphenylamine 758

R. Vasiliev, V. Scîntee, I. Chialda, E. Sişman, J. Fruchter und M. Jecu, Der Nachweis und die Bestimmung von Antipyrin, Pyramidon und Novalgin in ihren Mischungen 759

Gh. Hagymaş, C. Firoiu und I. Răducanu, Die Herstellung von Cobalttrifluorid durch direkte Synthese 760

CHRONIK 761

BUCHBESPRECHUNG 763

DOKUMENTIERUNG 767

ALPHABETISCHER AUTOREN- UND SACHREGISTER

P. Potop: **Die Verwertung des Schwefeldioxyds aus Abgasen. I-te Notiz.**

Der Verfasser führt eine Klassifizierung der in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Absorbtion und Verwertung von SO_2 aus Abgasen an, sowie eine Übersicht des aktuellen Stadiums der Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.

Auf Grund von Laborversuchen wird ein originelles Verfahren der Absorption von SO_2 aus Abgasen in Wasser beschrieben, das Absorptionsausbeuten von 99% und Desorptionsausbeuten von $\sim 60\%$ mit gleichzeitiger Rückgewinnung von über 5% SO_2-haltigen Gasen, liefert.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 705
D.K. 661. 25: 66.074.48

E. Şerban, L. Creangă und D. Marcus: **Die Verarbeitung der inländischen Diatomiterden, zwecks ihrer Anwendung als Filtriermaterialien und Füllstoffe.**

Es werden die Laborversuche beschrieben welche die Ausarbeitung eines technologischen Schemas für die Verarbeitung von inländischen Diatomiterden auf Filtriermaterialien und Füllstoffe für die verschiedenen Industriezweige unseres Landes anstrebten.

Es werden die Charakteristiken der untersuchten Diatomiten, sowie die wichtigsten Verarbeitungsoperationen angegeben.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 718
D.K. 661.183.2: 679.862.5

M. Panaitescu und E. Paltin: **Der Abbau und die Stabilisierung von Polyvinylchlorid. Beiträge zur Synthese einiger Organozinnderivate.**

Die Verfasser untersuchen einige Aspekte des Abbaumechanismus von Polyvinylchlorid unter der Einwirkung von Hitze und Licht.

Es werden die Notwendigkeit der Stabilisierung des vinylischen Polymeren und die von den Stabilisierungshilfsmitteln erforderlichen Eigenschaften hervorgestrichen.

Die Arbeit enthält die Beschreibung der Synthese von einigen Organozinnderivaten zwecks ihrer Bewertung.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 724
D.K. 678.743

Al. Dimitriu und I. Goldhaar: **Die elektrographische Bestimmung von Erzen.**

Die Verfasser geben eine Übersicht des aktuellen Entwicklungsstadiums der elektrographischen Erzbestimmung unter Anführung einiger eigenen Versuche und einer neuen Apparatur für diesen Zweck. Es werden neue elektrographische Reagenzien sowie Komplexierungsverhältnisse in der Elektrographie dargelegt.

Der Artikel gibt die Beschreibung einer elektrolytischen Trennungsmethode von zwei Elementen direkt auf dem Elektrogramm.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 745
D.K. 622.34: 545.3

SOMMAIRE

P. Potop, L'utilisation du bioxide de soufre des gaz residuels. I-ère notice 705

E. Şerban, L. Creangă et D. Marcus, Le traitement des gisements indigènes de diatomites en vue de leur utilisation comme agents de filtration et de remplissage 718

M. Panaitescu et E. Paltin, La dégradation et la stabilisation du chlorure de polyvinyle. Contributions à la synthèse de certains derivés organo-stanniques 724

C. Craiu, Considérations sur les propriétés de décomposition de l'acétylène 729

D. Săndulescu, A. Hanes et R. Bulăceanu, Spectrométrie de masse 735

LABORATOIRE

Al. Dimitriu et I. Goldhaar, L'analyse éléctrographique des minérais 745

G. Gîţă et E. Gîţă, L'application de l'analyse thermodifférentielle à la charactéristique de certaines matières premières industrielles 749

LE GUIDE DU JEUNE INGÉNIEUR

D. Costian, La synthèse d'un cationite polystirénique 753

PROTECTION DU TRAVAIL 755

BRÈVES COMUNICATIONS

Gh. Ciuştea, C. Demetrescu et L. Ivan, Nouvelles réactions de substitution de la grouppe carboxylique et d'autres grouppes acides 757

I. Drăguşin et E. Dumitru, Une méthode rapide de dosage du chromite de cuivre 757

A. Demian et W. Schmidt, Le dosage spéctrophotométrique et photocolorimétrique de la 2,4-dinitro-4'-oxydiphenylamine 758

R. Vasiliev, V. Scîntee, I. Chialda, E. Şişman, J. Fruchter et M. Jecu, L'identification et le dosage de l'antipyrine, du pyramidone et de la novalgine dans leurs mélanges 759

Gh. Hagymaş, C. Firoiu et I. Răducanu, L'obtention du trifluorure de cobalt par synthèse directe 760

CHRONIQUE 761

RECENSIONS 763

DOCUMENTATION 767

INDEX ALPHABETIQUE D'AUTEURS ET TABLE DE MATIÈRES

P. Potop: **L'utilisation du bioxid de soufre des gaz résiduels I-ère notice.**

On présente la classification des procédés de littérature pour l'absorbtion et l'utilisation du SO_2 des gaz residuels ainsi que la situation actuelle des recherches dans ce domaine. Les éxperiences de laboratoire ont abouti á l'élaboration d'un procédé original de l'auteur pour l'absorbtion de SO_2 en eau, procédé qui assure des rendements d'absorbtion de 99% et de desorbtion de $\sim 60\%$, ainsi que l'obtention des gaz contenant $> 5\%$ SO_2.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 705
C.D.661.25 : 66.074.48

E. Şerban, L. Creangă et D. Marcus: **Le traitement des gisements indigènes de diatomite en vue de leur utilisation comme agents de filtration et de remplissage.**

On présente les recherches de laboratoire effectuées sur des diatomites indigènes en vue d'établir un flux technologique pour l'obtention des produits utilisables comme agents de filtration et de remplissage dans les diverses industries de notre pays.

On décrit egalement les charactéristiques des diatomites étudiées, ainsi que les opérations principales que comporte ce traitement.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 718
C.D. 661.183.2: 679.862.5

M. Panaitescu et E. Paltin: **La dégradation et la stabilisation du chlorure de polyvinyle. Contribution à la synthèse de certains derivés organo-stanniques.**

On insiste sur quelques aspects du mécanisme de décomposition du chlorure de polyvinyl sous l'influence de la chaleur et de la lumière, en indiquant la necessité de la stabilisation du polymère vinylique, ainsi que les propriétés imposées aux stabilisateurs.

L'article comprend une déscription de la synthèse de quelques derivés organo-stanniques en vue de leur évaluation.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 724
C.D. 678.743

Al. Dimitriu et I. Goldhaar: **L'analyse éléctrographique des minerais.**

Les auteurs presentent l'état actuel du developpement de l'analyse éléctrographique des minerais, ainsi que leurs propres expériences et un nouvel apparat destiné á ce but. On indique l'utilisation de certains nouveaux réactifs éléctrographiques, les relations de compléxage en éléctrographie et on décrit une méthode éléctrolytique de séparation de deux éléments directement sur l'éléctrogramme.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 745
C.D. 622.34 : 545.3

CONTENTS

P. Potop, The utilisation of the sulphur dioxide from waste gases. I-st notice 705

E. Şerban, L. Creangă and D. Marcus, The treatment of indigenous diatomite deposits in view of their application as filtering and filling materials 718

M. Panaitescu and E. Paltin, The degradation and stabilization of polyvinylchloride. Contributions to the synthesis of some organo-stannic derivatives 724

C. Craiu, Considerations on the decomposition properties of acetylene 729

D. Săndulescu, A. Haneş and R. Bulăceanu, Mass spectrometry 735

LABORATORY

Al. Dimitriu, and I. Goldhaar, The electrographic analysis of ores 745

G. Giţă and E. Gîţă, The application of the thermal differential analysis to the characterisation of some raw materials for industry 749

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

D. Costian, The synthesis of a polystyrenic cationite 753

LABOUR PROTECTION 755

BRIEF REPORTS

Gh. Ciuştea C. Demetrescu and L. Ivan, New substitution reactions of the carboxylic group and other acid groups 757

I. Drăguşin and E. Dumitru, A rapid method for the determination of copper chromite 757

A. Demian and W. Schmidt, The spectrophotometric and photocolorimetric determination of 2,4-dinitro-4'-oxidiphenylamine 758

R. Vasiliev, V. Scintee, I. Chialda, E. Sişman, J. Fruchter and M. Jecu, The indentification and determination of antipyrine, pyramidone and novalgine in their mixtures 759

Gh. Hagymaş, C. Firoiu and I. Răducanu, The obtention of cobalt trifluoride by direct synthesis 760

CHRONICLE 761

REVIEWS 763

DOCUMENTATION 767

ALPHABETICAL AUTHOR AND SUBJECT INDEX

P. Potop: **The utilisation et the sulphur dioxide from waste gases. Ist notice.**

The author presents a classification of the methode given in literature for the absorption and utilisation of SO_2 from waste gases, as well as the actual stage of the researches in this field.

The laboratory tests allowed the outworking of an original proceeding of the water absorption of SO_2 from waste gases. The absorption yields were of 99%, the desorption yields of $\sim 60\%$ with the obtention of gases of an over 5% SO_2 – content.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 705
D.C. 661.25 : 66.074.48.

M. Panaitescu and E. Paltin: **The degradation and stabilization of polyvinylchloride. Contributions to the synthesis of some organo-stannic derivatives.**

The article discusses some aspects of the decomposition mechanism of polyvinylchloride by heat and light.

The authors pointed out the necessity of stabilising the vinylic polymer as well as the properties required for the auxiliary stabilizers.

A description is given of the synthesis of some organo-stannic derivatives in view of their evaluation.

Rev. Chim. **13**, 11, p. 724
D.C. 678.743.

E. Şerban, L. Creangă, and D. Marcus: **The treatment of indigenous diatomite deposits in view of their application as filtering and filling materials.**

The article gives an outlook on the laboratory tests on diatomites from indigenous deposits, wich purposes to establish a technological flowsheet for the obtention of products suitable as filtering and filling materials for industries of our country. The characteristics of the studied diatomites as well as the main operations involved by the treatment are indicated.

Rev. Chim. **13**, 11, p. 718
D.C. 661.183.2 : 679.862.5

Al. Dimitriu and I. Goldhaar: **The electrographic analysis of ores.**

The authors present the actual stage of development of the electrographic determination of ores, including some results of their own tests, as well as a new apparatus used in this analysis. They also indicated some new electrographic reagents and complexation relations in electrography. An electrolytical separation method of two elements directly on the electrogram is described.

Rev. Chim. **13**, 12, p. 745
D.C. 622.34 : 545.3

№ 3353/63
Leforditva

VALORIFICAREA BIOXIDULUI DE SULF DIN GAZELE REZIDUALE

Nota I.

P. Potop

Dezvoltarea industriei chimice din țara noastră ridică noi sarcini în perfecționarea proceselor tehnologice existente pentru mărirea randamentului și micșorarea pierderilor tehnologice. În același timp, creșterea necesarului de produse chimice impune valorificarea surselor reziduale din industrie în vederea micșorării prețului de cost.

În cadrul industriei metalurgiei neferoase, la fabricația acidului sulfuric și la termocentrale, rezultă gaze reziduale cu conținut variabil de SO_2, care prezintă, pe de o parte, dezavantajul pierderilor de SO_2 ce se cifrează la zeci de mii de tone de SO_2 anual și pe de altă parte impurifică atmosfera din jurul fabricilor respective, fapt care are repercusiuni asupra culturilor din împrejurimi.

Problema recuperării SO_2 din gazele diluate din aceste industrii este tot mai mult luată în considerație de către tehnica modernă, datorită, în primul rînd, grijii de a nu contamina atmosfera și, în al doilea rînd, datorită necesităților crescînde de compuși de sulf.

În general, în țările puternic industrializate se evacuează prin coș gaze cu o concentrație sub 0,75% SO_2, iar în unele cazuri sînt prevăzute norme care impun luare de măsuri pentru ca imisia de SO_2 să nu depășească 1 p.p.m.

În ultimii ani, problema menținerii purității aerului a devenit însă atît de actuală încît a apărut necesar să se capteze în întregime aceste degajări și să se analizeze, pe de o parte, corelația care există între degajările de SO_2, care se măresc în urma dezvoltării tehnicii și intensificării proceselor de producție, și pe de altă parte acțiunea nocivă pe care acestea o exercită.

Numeroase studii cu privire la efectul SO_2 asupra diferitelor specii de plante au stabilit că imisii de 0,1—0,2 p.p.m nu au influențe vătămătoare asupra plantelor, iar imisii de 0,25 p.p.m. încep să fie dăunătoare, la 0,4 p.p.m. constatîndu-se deja degradări. Aceste cifre sînt însă destul de variate pentru diferite specii de plante și de la o țară la alta, condițiile meteorologice avînd o importanță deosebită. Animalele și oamenii sînt în general mai puțin sensibili, imisiile de 10 p.p.m. fiind permise.

Urmărindu-se pierderile de SO_2 din gazele reziduale din industria chimică și metalurgia neferoasă din țara noastră, s-a constatat că ele se ridică actualmente la cantități importante.

În afară de aceste cantități mai trebuie să se țină seama și de gazele de la termocentrale, care sînt o sursă puternică de infectare a atmosferei, fapt care s-a arătat încă din anul 1956 [1]. S-a constatat că prin arderea cărbunilor inferiori se obțin de obicei gaze cu conținuturi de SO_2 de la 0,06 la 0,71%, în funcție de conținutul în sulf al cărbunilor. Cum la o termocentrală de 10 000 kW se produc în medie 750 milioane m^3 gaze/an, rezultă o pierdere anuală de 1 314—13 140 t SO_2, în funcție de calitatea combustibilului.

În ceea ce privește dezvoltarea bazei energetice în țara noastră conform Directivelor Congresului al III-lea al P.M.R., pentru realizarea a 18 500 mil. kWh în anul 1965 și a 65—70 miliarde kWh în anul 1975 se vor consuma cantități importante de lignit și cărbune inferior (pentru anul 1965 este prevăzută o extracție de cărbune de 11 500—12 500 mii t), din care se poate aprecia că se vor degaja în atmosferă 600 mii t SO_2/an, care reprezintă aproape un milion tone H_2SO_4/an.

Această situație creată prin creșterea producției instalațiilor existente și mărirea numărului de unități industriale din industria chimică și energetică din țara noastră impune găsirea metodelor adecvate pentru captarea și, în același timp, pentru valorificarea SO_2 din gaze, pentru a readuce în circuitul economic aceste cantități însemnate, care echivalează cu producția unei unități mari de acid sulfuric.

Se poate aminti că, pe plan mondial prin gazele de la termocentrale se pierde în atmosferă o cantitate de SO_2 care întrece producția mondială de sulf. În unele țări puternic industrializate, pierderile anuale se cifrează la 1,5—3,5 milioane t SO_2.

În aprecierea metodelor de captare a SO_2, factorul economic are un rol important, și anume posibilitatea de a recupera cheltuielile de captare, dacă nu în întregime cel puțin în cea mai mare parte, prin valorificarea produșilor rezultați. În cadrul cercetărilor efectuate în țara noastră s-a prevăzut abordarea acestei probleme în mod susținut, pentru a putea găsi procedeul care să asigure purificarea atmosferei concomitent cu obținerea unui produs necesar industriei naționale, la un preț de cost convenabil.

În același timp, multitudinea variantelor posibile pentru asigurarea și rezolvarea eficientă a problemei (deoarece chiar în cazul unei singure variante pot exista multe metode de aplicare) implică un volum foarte mare de lucrări comparative. Totodată, diferitele metode de lucru care au diferențieri numai în anumite faze, care în unele cazuri simplifică iar în altele asigură rezolvarea captării cu materiale specifice unor anumite țări, determină abordarea diverselor metode în scopul găsirii metodei celei mai bune. Astfel, nu întîmplător în ultimul deceniu această problemă devenită foarte importantă constituie obiectul cercetărilor în majoritatea țărilor industriale, (U.R.S.S., S.U.A., Anglia etc.), unde colective largi care lucrează paralel după diverse metode caută soluția optimă pentru gazele ce trebuie purificate.

În același timp, existența unui număr foarte mare de procedee arată dificultățile mari care apar în rezolvarea acestei probleme sub aspect tehnologic și economic. Actualmente nu se poate vorbi despre o metodă unică care să poată rezolva purificarea atmosferei, fiecare metodă avînd avantaje și dezavantaje în funcție de caracteristicile gazelor reziduale, de volumul lor și de condițiile locale ale fiecărei uzine. Din aceleași considerente, și în țara noastră problema este în centrul atenției. În prezent se continuă acțiunea largă de cercetare paralelă a diferitelor procedee, pentru găsirea tehnologiei optime.

METODELE DE VALORIFICARE A SO_2 DIN GAZELE REZIDUALE

Multe lucrări de cercetare din domeniul metalurgiei neferoase sînt legate de problema utilizării gazelor sulfuroase care se degajă în cantități destul de mari în procesele prelucrării pirometalurgice a minereurilor sulfuroase. În același timp, condițiile diferite de lucru în instalațiile de oxidare a SO_2 din fabricile de acid sulfuric, precum și arderea cărbunilor sulfuroși în termocentrale sînt surse tot atît de serioase de gaze cu un conținut mai mare sau mai mic de SO_2.

Concentrația gazelor reziduale variind între 0,2 și 2% SO_2 constituie o rezervă enormă de SO_2, care poate fi valorificată pentru acoperirea necesităților economiei fiecărei țări în parte.

Astfel, în U.R.S.S., prin valorificarea unei părți din gazele reziduale cu compuși de sulf, producția de H_2SO_4 va crește de la 19% în anul 1960 la 39% în anul 1965.

Luîndu-se în considerație posibilitatea obținerii în acest caz a unui acid sulfuric la un preț de cost mai scăzut, concomitent cu purificarea atmosferei [2], dezvoltarea industriei acidului sulfuric pe această cale va fi predominantă atît în cadrul planului septenal actual al U.R.S.S. cît și în viitor. Astfel, datorită utilizării sulfului din gazele reziduale, greutatea specifică a piritei ca materie primă va scădea la 40% în anul 1965. În planul septenal curent s-a planificat construcția a 13 secții pe bază de gaze reziduale cu SO_2 și a 15 secții pe bază de gaze reziduale cu hidrogen sulfurat. Pentru a avea o imagine a rezervei de sulf din gazele reziduale, arătăm că în U.R.S.S., în anul 1965, prin arderea diferitelor materii prime cu sulf se vor evacua în atmosferă 13,6 milioane t S/an, din care s-a prevăzut valorificarea numai a 1,6 milioane t/an [62].

Din indicii tehnico-economici de bază la fabricarea H_2SO_4 din diferite materii prime, calculați de Ghiproiect (U.R.S.S.), rezultă că la prelucrarea gazelor reziduale se obține un preț de cost care reprezintă 47% din prețul de cost obținut la prelucrarea piritelor, investiția reprezentînd numai 70%. Prin perfecționarea schemei de spălare a gazelor s-a redus investiția la 47%, iar prețul de cost la 33%. Aceste cifre sînt extrem de demonstrative și confirmă justețea utilizării SO_2 din gazele reziduale.

Aceste considerente au determinat apariția în literatura de specialitate a zeci de procedee pentru recuperarea SO_2, dintre care unele sînt în fază de experimentare industrială. Pentru o mai ușoară urmărire a acestora, în cele ce urmează s-au împărțit aceste procedee în mai multe grupe, după modul de utilizare a SO_2, și anume:

A. Metode de absorbție — desorbție a SO_2 (pentru industria acidului sulfuric și a bioxidului de sulf lichid) cu reutilizarea absorbantului

Din această grupă fac parte toate procedeele care urmăresc absorbția SO_2 din gazele sărace pe un absorbant și desorbția ulterioară cu abur sau aer cald a SO_2 sub formă de SO_2 100% sau gaze concen-

trate în SO_2, care se pot utiliza atît la fabricarea H_2SO_4 prin procedeul de contact, cît și la fabricarea SO_2 lichid.

Procedeele care fac parte din această grupă pot fi împărțite în mai multe subgrupe, și anume:

1. *Procedee ciclice cu adsorbant solid*

SO_2 din gazele sărace se extrage prin adsorbție pe un adsorbant selectiv, ca silicagelul, cărbunele activat etc., din care, în faza următoare, este desorbit cu abur sau aer cald. Adsorbantul regenerat poate fi utilizat la un nou ciclu de adsorbție. Aceste procedee sînt studiate încă în fază de laborator și semiindustrial, urmărindu-se diverse adaosuri de substanțe-catalizatoare; ele n-au fost încă aplicate industrial, deoarece adsorbantul pierde ușor activitatea și trebuie înlocuit periodic [3, 4].

2. *Procedee ciclice de absorbție în suspensii cu descompunerea termică a produșilor solizi rezultați*

Din această subgrupă fac parte toate metodele în care SO_2 din gaze se absoarbe într-o suspensie de oxizi metalici (CaO, MgO, ZnO, alumină etc.) formîndu-se sulfiți, care pe baza solubilității reduse se separă sub formă solidă. După separarea soluției saturate în SO_2, care se recirculă, produsul solid se descompune prin calcinare la temperatura corespunzătoare și se obțin gaze cu SO_2 și oxidul corespunzător, care după leșiere se reintroduce în circuit. Separarea completă a SO_2 constituie avantajul acestor procedee. Ele prezintă însă unele dezavantaje, și anume: modul complicat de transportare a suspensiilor, oxidarea parțială a sulfiților la sulfați și necesitatea încălzirii la temperaturi destul de mari a compușilor rezultați pentru descompunerea lor ($CaSO_3$ pînă la 1 050°C, $MgSO_3$ pînă la 650°C etc.).

Prin utilizarea unor produse ieftine în circulație, care necesită și o temperatură redusă la descompunere, aceste procedee sînt încă experimentate la stadiul semiindustrial, în vederea găsirii condițiilor optime de utilizare [5]. Astfel, procedeul cu MgO este experimentat în R. P. Bulgaria pe baza studiilor efectuate de U.R.S.S. [6, 7], iar procedeul cu ZnO este încă experimentat într-o serie de țări [8, 9].

Utilizarea laptelui de var este de mult cunoscută, aplicîndu-se pînă la cel de-al doilea război mondial în Germania, cu realizarea unei absorbții de 96—98%. Procedeul este scump și necesită schimbarea umpluturii pe care se depune $CaSO_4$. S-au făcut încercări de utilizare a deșeului de $CaSO_4$ la fabricarea clincherului de ciment, recuperîndu-se SO_2 sub formă de gaze cu 4,8% SO_2; în final, însă, procedeul a fost părăsit ca nefiind economic [10, 11].

Sulfatul bazic de aluminiu cu un exces de Al_2O_3 a dat rezultate satisfăcătoare la absorbția SO_2 din gaze cu 3—5% SO_2 cu un randament de 94,5%.

Studiile teoretice au arătat că această metodă nu poate fi aplicată la gaze cu un conținut sub 1% SO_2; datorită pierderilor excesive de absorbant prin depunerea pe umplutura turnului și a oxidării SO_2 la SO_3, procedeul nu are șanse de aplicare industrială [10, 12].

3. *Procedee ciclice cu absorbanți lichizi*

Aceste procedee utilizînd absorbanți lichizi care nu conțin suspensii contribuie la înlăturarea defecțiunilor arătate la absorbția cu suspensii, asigurînd totodată și absorbția bună a SO_2 din gaze, și în special din gazele sărace în SO_2.

Schema de principiu a procedeului ciclic pentru concentrarea bioxidului de sulf este reprezentată în figura 1.

Actualmente, în industrii, pentru absorbția SO_2 se folosesc sau sînt pe cale de a fi introduse următoarele lichide: apă, soluții de sulfit de amoniu, xilidină, soluții de carbonat de sodiu, fosfat de sodiu etc.

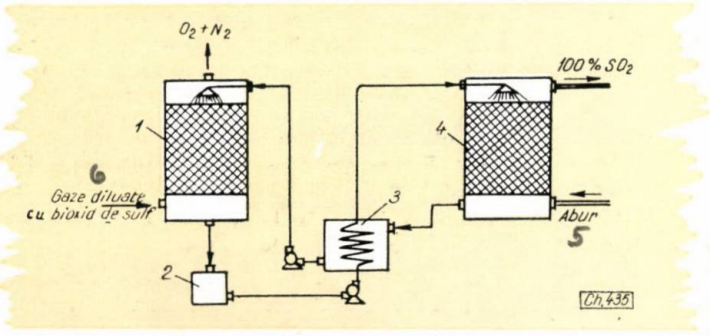


Fig. 1. Schema de principiu a procedeului ciclic pentru concentrarea bioxidului de sulf:
1 — turn de absorbție; *2* — rezervor pentru soluția saturată; *3* — schimbător de căldură; *4* — turn pentru degajarea SO_2 de 100%.

Absorbția SO_2 se efectuează practic pentru orice absorbant la o temperatură de 25—45°C. Indicele cel mai important al oricărei metode ciclice de concentrare a bioxidului de sulf cu absorbanți lichizi îl constituie consumul de abur pe tona de SO_2 prelucrat. Soluția utilizată pentru concentrarea SO_2 trebuie să fie stabilă din punct de vedere chimic față de impuritățile conținute în gazele care iau parte la proces. Dacă în cursul procesului soluția și bioxidul de sulf reacționează între ele dînd produse secundare, acestea trebuie să fie sau utilizabile sau regenerate. Soluția cu reactivul conținut trebuie să posede o mică tensiune de vapori față de tensiunea SO_2, deoarece în caz contrar, procesul se complică prin necesitatea de a separa vaporii acestui reactiv.

a) *Absorbția* SO_2 *în apă.* Cel mai simplu și mai vechi procedeu ciclic aplicat pentru concentrarea bioxidului de sulf este procedeul cu apă. El se deosebește de celelalte procedee ciclice cu absorbant lichid prin aceea că după distilarea SO_2 apa nu se mai reîntoarce în circuit, iar pentru absorbție se folosește mereu apă proaspătă, ceea ce elimină necesitatea de a se face o curățare riguroasă a gazelor intrate în proces.

Deși bioxidul de sulf este solubil în apă în cantități reduse, absorbția cu apă se întrebuințează totuși pentru absorbirea SO_2 din gazele cu concentrație normală (de la cuptoarele de prăjire cu aproximativ 7% SO_2 în volume). Metoda aceasta se poate întrebuința la fabricarea SO_2 lichid, unde absorbția este urmată de o desorbție termică și o uscare corespunzătoare a gazelor. Ea nu este însă indicată (după datele din literatura de specialitate) pentru gazele

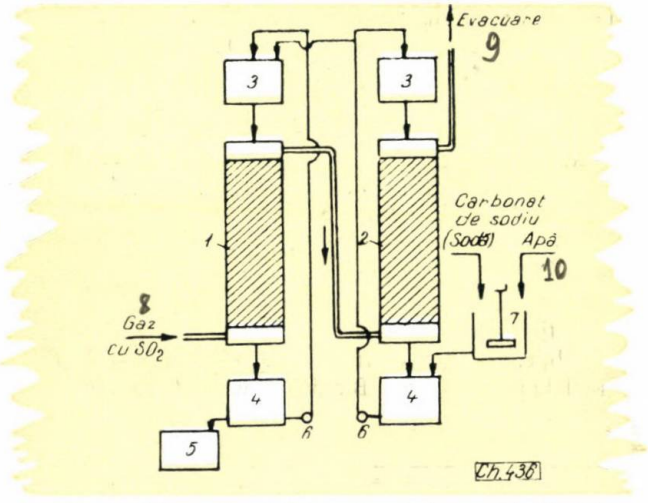


Fig. 2. Schema instalației pentru obținerea bisulfitului de sodiu:

1 și *2* — turnuri de absorbție; *3* — rezervoare de alimentare; *4* — rezervoare; *5* — colector pentru soluția de bisulfit; *6* — pompe centrifuge; *7* — vas pentru dizolvarea carbonatului de sodiu.

diluate, din cauza consumului mare de apă și de căldură. Cantitatea de apă necesară absorbției SO_2 crește o dată cu scăderea concentrației gazului, ajungînd, pentru gaze cu 4% SO_2, la 200 m^3/t SO_2 la temperatura de 20°C.

Prin încălzirea soluției diluate de SO_2 pînă la 100°C poate distila aproape tot bioxidul de sulf; de aici rezultă că, față de bioxidul de sulf, capacitatea de absorbție a apei este egală cu solubilitatea bioxidului de sulf în condițiile date. După condensarea aburului, se obține bioxid de sulf aproape 100%.

Din cauza solubilității mici în apă a bioxidului de sulf, apa nu poate fi considerată ca un absorbant bun pentru obținerea bioxidului de sulf din gazele sărace. Necesitatea de a întrebuința cantități mari de apă implică un consum mare de abur. Practic nu se recomandă utilizarea procedeului cu apă pentru concentrarea gazelor cu un conținut mai mic de 3% SO_2 [10]. Multe uzine din S.U.A. utilizează însă apa ca absorbant al gazelor rezultate din arderea sulfului sau de la topitorii, obținînd gaze reziduale cu 0,02—0,1% SO_2 [13].

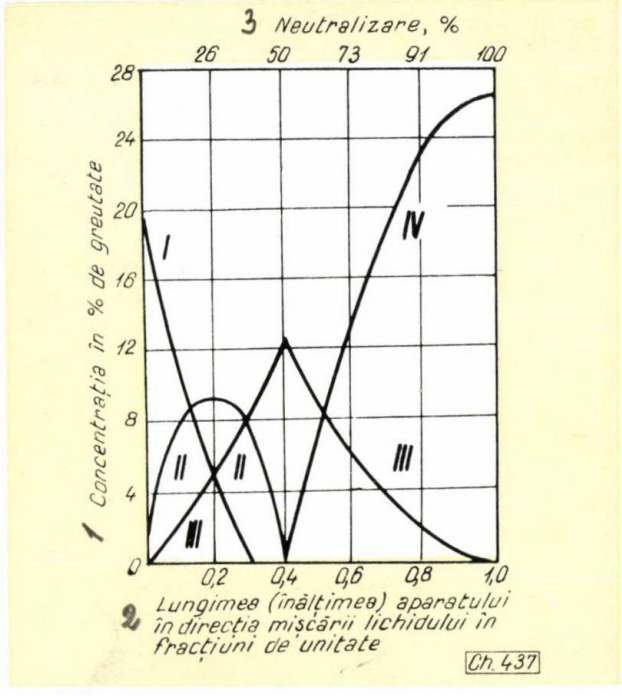


Fig. 3. Variația compoziției soluției la absorbția SO_2 în soluții de sodă:

I — Na_2CO_3; *II* — $NaHCO_3$; *III* — SO_2 sulfitic; *IV* — SO_2 bisulfitic.

b) *Absorbția SO_2 în soluții de carbonat de sodiu.* Datorită solubilității scăzute a SO_2 în gaze (mai ales din gazele sărace în SO_2), este convenabil să nu se folosească apa, ci soluțiile apoase ale diferitelor săruri care reacționează cu SO_2, cum este carbonatul de sodiu [18, 19, 20].

Prin absorbția SO_2 din gaze în soluții alcaline se formează sulfit și bisulfit de sodiu. În procesul industrial este preferată soluția de Na_2CO_3, față de NaOH, datorită prețului de cost mai avantajos.

Metoda se aplică pentru gazele finale obținute de la fabricile de acid sulfuric de contact, care conțin 0,3—0,8% SO_2 datorită gradului incomplet de convertire a SO_2 în aparatele de contact [20, 21].

La absorbția cu carbonat de sodiu prin procedeul cu turnuri, de obicei procesul se realizează în două turnuri legate în serie, cu recirculația absorbantului. În primul turn (în sensul curentului de gaze), soluția de bisulfit se evacuează periodic, făcîndu-se completarea cu soluție din cel de-al doilea turn. În cel de-al doilea turn, soluția ce se recirculă se completează cu soluția proaspătă de carbonat de sodiu (fig. 2). Astfel, în coloane se alimentează o soluție de Na_2SO_3 la care se adaugă cantitatea de Na_2CO_3 necesară absorbției SO_2 din gaze. În figura 3 se pot urmări apariția $NaHCO_3$ și a $NaHSO_3$ în coloana de absorbție, precum și concentrațiile compușilor care apar; se constată că viteza maximă de absorbție a SO_2 se atinge în soluția care conține numai sulfit de sodiu.

Deși metoda redată este aplicată la unele uzine în funcțiune pentru producerea pe scară industrială a sulfitului și bisulfitului de sodiu cu randamente foarte bune, procedeul prezintă totuși inconvenientul că produsele rezultate nu au uneori debușeul asigurat. În prezent, tehnologia este depășită și se tinde către înlocuirea fabricării bisulfitului cu pirosulfit, produs solid de calitate superioară, al cărui transport, mult mai ieftin în comparație cu transportul soluțiilor de bisulfit, justifică — prin economiile aduse — cheltuielile suplimentare de fabricație.

Aplicînd metoda de absorbție a SO_2 cu carbonat de sodiu, se poate produce, de asemenea, pirosulfit pe cale umedă, prin evaporarea soluțiilor primare de bisulfit de sodiu. Această metodă este însă foarte nerentabilă (randamentul este de 25—30%) [22].

Absorbția SO_2 cu soluție de sulfit-bisulfit este folosită de asemenea în metoda ciclică cu carbonat de sodiu și zinc, metodă utilizată pentru concentrarea și extragerea SO_2 din gazele diluate.

Pentru reducerea volumului aparaturii (turnuri cu umplutură), s-au studiat absorbția SO_2 în turnuri cu ajutaje fără umplutură [22, 23] și absorbția în reactorul tub Venturi [17, 24].

În ultimul timp se dă o atenție din ce în ce mai mare intensificării reacției dintre gaze și lichide într-o aparatură nouă cu barbotare în coloane cu talere căzătoare, în care se realizează un regim de spumare. În aceste aparate se face un contact intim între gaze și soluție, fără o pierdere mare de presiune în coloană; totodată se reduc cheltuielile de exploatare și de investiții [25].

c) *Absorbția SO_2 în soluții amoniacale.* Prin folosirea apelor amoniacale pentru absorbția bioxidului de sulf, se obțin soluții concentrate de sulfiți și bisulfiți de amoniu, care conțin cantități mari de SO_2.

Prin încălzirea soluțiilor de sulfit și bisulfit de amoniu, chiar pînă la fierbere, distilă numai o parte din SO_2 absorbit, procedeul bazîndu-se pe următoarea reacție reversibilă:

$$2NH_4HSO_3 \rightleftarrows (NH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O.$$

Soluția de sulfit și bisulfit de amoniu, care prin recirculare devine de fapt reactivul pentru concentrarea bioxidului de sulf, are marele dezavantaj că în prezența oxigenului în gaze se oxidează parțial (circa 10%) pînă la sulfați.

Procesul este favorizat de prezența în soluție a ionilor de fier, de mangan etc. și a ionului de tiosulfat de amoniu, care are rol de catalizator [19, 26, 27, 28], în timp ce fenolii și derivații lor, fenilendiamina, frînează procesul de oxidare a sulfiților [29].

În figura 4 se prezintă o schemă tehnologică pentru concentrarea bioxidului de sulf (gazele arse avînd un conținut de 0,3% SO_2) prin procedeul ciclic amoniacal cu desorbție, elaborat de institutele Niogaz și Ghiprogazociska, aplicat în U.R.S.S.

Procedeul este aplicat în cazurile unei lipse de amoniac, deoarece nu se consumă în circuit decît amoniacul legat în $(NH_4)_2SO_4$, care apare în procesul secundar de oxidare, și pentru acoperirea pierderilor.

Într-una dintre instalațiile care utilizează de 15 ani acest procedeu, aplicat cu succes în practica industriei metalurgice, se absorb gazele reziduale cu 1% SO_2 într-o soluție amoniacală de NH_4OH 30%, gazele finale conținînd 0,15—0,2% SO_2. Instalația produce 400 t SO_2/zi cu un randament de 97% [30].

Alte metode mai recente prevăd recuperarea SO_2 din soluțiile de sulfit-bisulfit de amoniu rezultate la absorbție, prin acidularea acestora cu H_2SO_4 după o prealabilă încălzire. Bioxidul de sulf rămas în soluție se antrenează cu abur. Soluțiile de $(NH_4)_2SO_4$ rezultate după o neutralizare completă cu soluție amoniacală se concentrează și apoi, prin răcire, se separă cristalele de $(NH_4)_2SO_4$ [10, 30].

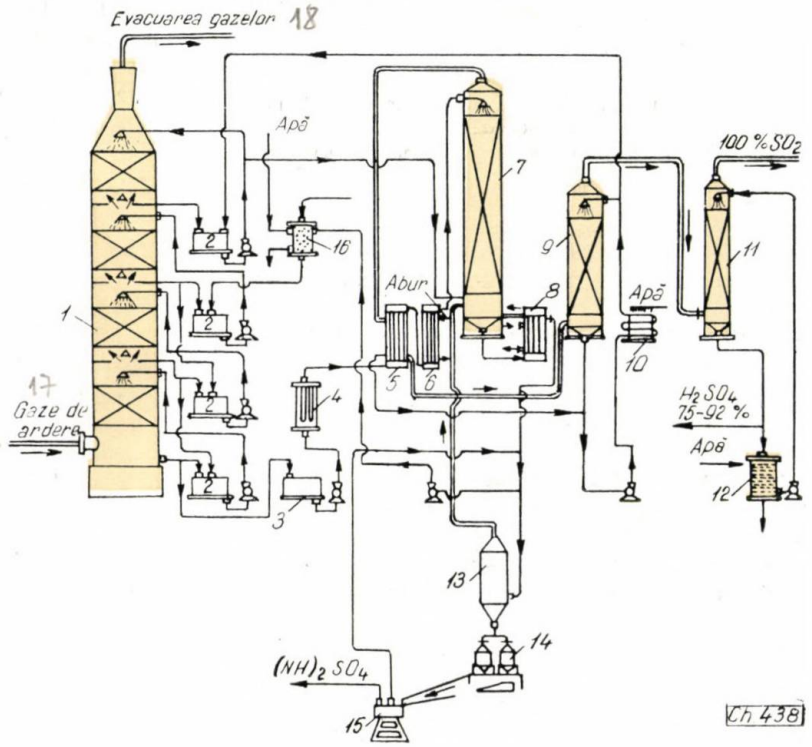


Fig. 4. Schemă tehnologică pentru concentrarea SO_2 prin procedeul ciclic amoniacal:

1 — turn de absorbție; *2* — rezervoare de recirculație pentru fiecare element în parte; *3* — rezervor pentru soluție saturată; *4* — filtru; *5* — condensator; *6* — preîncălzitor; *7* — coloană de distilare; *8* — fierbător; *9* — turn de răcire; *10* și *12* — răcitoare; *11* — turn de uscare; *13* — evaporator; *14* — separator de săruri; *15* — centrifugă; *16* — vas de alimentare pentru soluția de sulfat de amoniu.

Prin perfecționări aduse acestei instalații s-a putut reduce la 0,05% conținutul în SO_2 al gazelor reziduale, fără a avea pierderi de amoniac. Sistemul de recuperare a SO_2 prin acidulare, redat în figura 5, este avantajos din trei puncte de vedere:

— cantitatea de H_2SO_4 utilizată reprezintă circa 60% din SO_2 recuperat;

— produsul $(NH_4)_2SO_4$ asigură necesarul de îngrășăminte al agriculturii;

— efectul de oxidare al SO_2 este foarte redus.

Una dintre metodele aplicate prevede absorbția SO_2 din gaze în ape amoniacale cu conținut important de H_2S, obținîndu-se sulf și $(NH_4)_2SO_4$ [19]. Principiul acestei metode constă în reacția:

$$2NH_4HSO_3 + (NH_4)_2SO_3 \longrightarrow 2(NH_4)_2SO_4 + S + H_2O,$$

care este o reacție de descompunere în lanț prin intermediul $(NH_4)_2S_2O_3$.

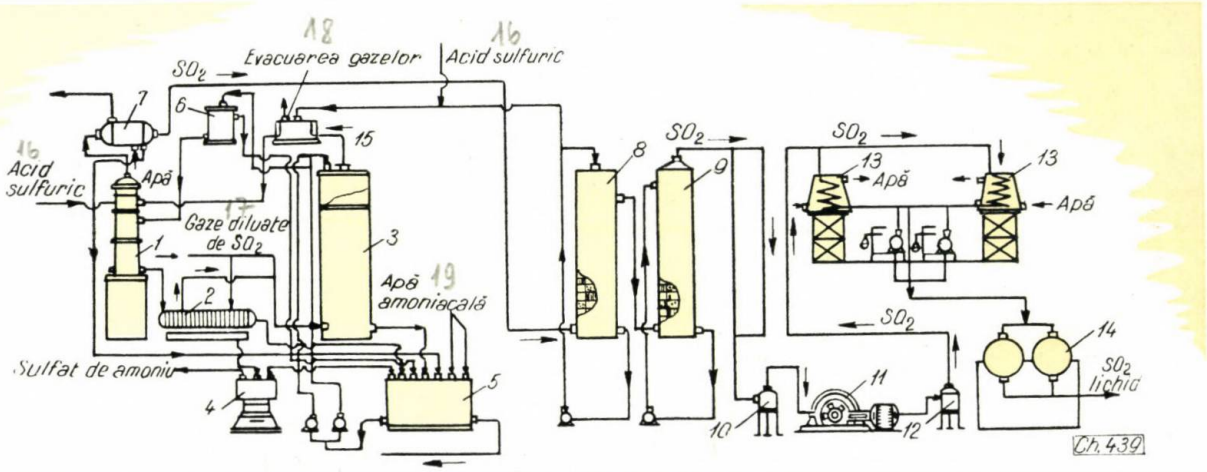


Fig. 5. Instalația pentru concentrarea bioxidului de sulf după procedeul amoniacal cu acizi și baze:

1 — coloană de reacție; *2* — cristalizator; *3* — turn de absorbție; *4* — centrifugă; *5* și *6* — rezervoare de colectare; *7* — refrigerent; *8* și *9* — turnuri de uscare; *10* — separator de picături; *11* — compresor; *12* — separator de ulei; *13* — condensatoare; *14* — cisterne pentru SO_2 lichid; *15* — separator.

În același timp, H_2S din apele amoniacale reacționează activ cu soluția sulfitică:

$$NH_4HSO_3 + (NH_4)_2SO_3 + H_2S \longrightarrow 1{,}5(NH_4)_2S_2O_3 + 1{,}5\ H_2O$$

produsul rezultat fiind apoi inițiatorul reacției în lanț de descompunere.

Aceeași reacție de autodescompunere pînă la sulf se produce și în lipsa H_2S, numai pe baza instabilității termodinamice a NH_4HSO_3, însă ea se produce într-un timp mai îndelungat și este accelerată prin introducerea urmelor de tiosulfat de amoniu [19] sau prin ridicarea presiunii. O astfel de instalație care prelucrează 48 t SO_2/24 h consumă 15 t amoniac, care conțin dizolvate 5 t H_2S, rezultînd din instalație 58 t $(NH_4)_2SO_4$/24 h și 14 t S/24 h [30, 31].

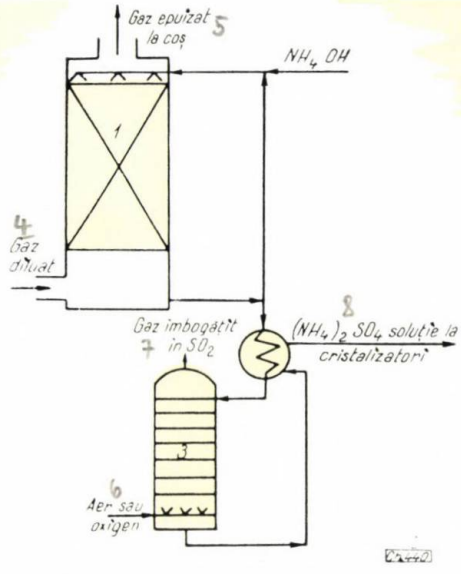


Fig. 6. Schema instalației de recuperare a SO_2 din gazele diluate. Regenerarea prin oxidare a soluției de sulfit-bisulfit și prin adăugare de amoniac:

1 — coloană de absorbție; *2* — schimbător de căldură; *3* — regenerator al soluției de sulfit-bisulfit.

În ultimul timp, pentru asigurarea unei eficacități economice s-a propus combinarea folosirii aburului cu acidularea, pentru regenerarea SO_2 și obținerea $(NH_4)_2SO_4$.

Ultimele cercetări în acest domeniu urmăresc înlocuirea acidulării soluțiilor de sulfit-bisulfit de amoniu prin oxidarea soluției cu aer sau oxigen la temperaturi ridicate, în prezența unor catalizatori. Randamentul de absorbție a SO_2 în aceste cazuri este de circa 99% [10].

În figura 6 se redă schema acestui procedeu. Îmbunătățiri ale coeficienților de absorbție și simplificări ale instalației s-au realizat prin absorbția în tuburi Venturi, gazele reziduale conținînd numai 0,014% SO_2 [23, 32, 33, 34, 35]. Absorbția în aparate cu spumă a asigurat o viteză de absorbție de 10—15 ori mai mare, în timp ce viteza de oxidare a crescut numai de 2—3 ori, nemaifiind necesară utilizarea inhibitorilor [25, 26, 36, 37].

d) *Absorbția* SO_2 *în substanțe organice.* Procedeele care recent au dat rezultate bune la absorbția SO_2 din gaze sînt cele care folosesc ca mediu absorbant diferite substanțe organice, în special amine, ca: dietilentriamină, trietilentetramină, etilamină piridină, chinolină și izochinolină, acridină, anilină, dimetilanilină, toluidină, xilidină etc. La aceste substanțe se mai adaugă uneori, însă nu obligatoriu, acid lactic, acid citric, glicerină, rezorcină etc.

Dintre acești absorbanți, cei mai utilizați sînt dimetilanilina, toluidina și xilidina.

Procedeul denumit sulfidin folosește pentru absorbția SO_2 o suspensie de xilidină sau toluidină în apă, schema procedeului fiind redată în figura 7. Gazele cu SO_2 utilizate în acest procedeu pot conține de la 0,2—6% SO_2; ele trebuie în prealabil să fie purificate de praf și de apă, și în special de H_2S, COS și S elementar, care catalizează reacția de formare a sulfului prin intermediul ionului $S_2O_3^{2-}$.

Aceste substanțe organice dau cu SO_2 compuși de adiție de tipul sulfiților X_2SO_2, XSO_2, XH_2SO_3 care se descompun prin încălzire la 100—105°C cu dega-

jare de SO_2 [3]. În prezența O_2 în gaze se produce și o oxidare parțială a acestor sulfiți la sulfați:

$$XSO_2 + 2H_2O + O + X \rightarrow X_2H_2SO_4,$$

care trebuie descompuși prin tratare cu alcalii, pentru a nu avea o pierdere de substanță absorbantă.

Capacitatea de absorbție a acestor substanțe organice este în funcție de concentrația bioxidului de sulf în gazele care trebuie purificate și de natura absorbantului. Pentru exemplificare, în figura 8

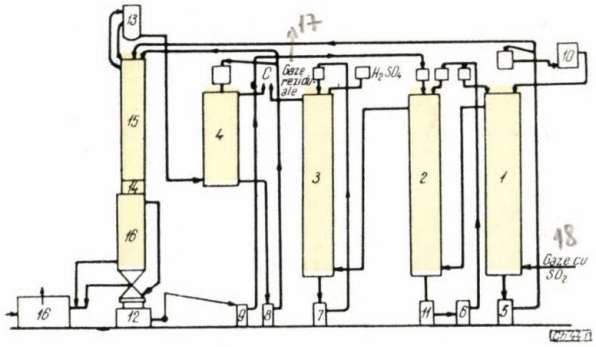


Fig. 7. Schema procedeului de recuperare a SO_2 cu sulfidin:

1 și *2* — turnuri de absorbție cu inele Raschig; *3* și *4* — turnuri de spălare pentru gazul extras; *5*, *6*, *7*, *8* și *9* — rezervoare pentru soluția de sub turnurile respective; *10*, *11* și *12* — răcitoare pentru soluția din absorbitoare; *13* — răcitor cu reflux pentru SO_2 100%; *14* — regenerator de soluție încălzit cu serpentine; *15* — deflegmator plin cu inele Raschig; *16* — separator pentru separarea xilidinei de apă. C = 100% SO_2.

sînt redate izotermele de absorbție la 20—23°C ale SO_2 de către dimetilanilină și amestecul de xilidină cu apă.

Într-o instalație industrială care produce gaze cu 10% SO_2 din gaze cu 2—3% SO_2, absorbția în xilidină se face cu un randament de 92%, cu un consum specific — pentru 1 t de SO_2 — de 1,63 kg xilidină, gazele reziduale avînd numai 0,05% SO_2 [1].

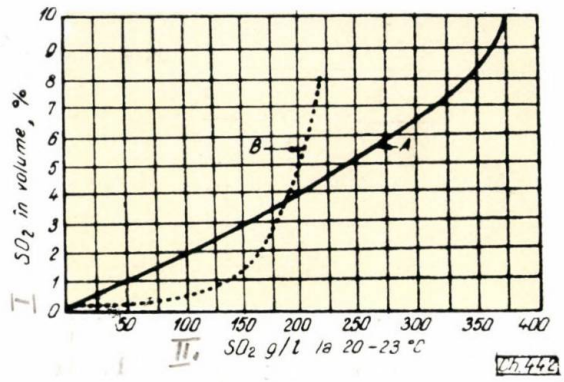


Fig. 8. Izotermele de absorbție a SO_2:

curba *A* — SO_2 în dimetilanilină anhidră; curba *B* — SO_2 în xilidină (xilidină și apă 1 : 1).

Dacă se ia în considerație că pierderile de xilidină provin din antrenarea gazelor epurate, rezultă că la absorbția gazelor cu 0,4% SO_2, deci de circa 10 ori mai diluate (ca în instalația menționată), consumurile specifice pe tona de SO_2 vor fi corespunzător mai mari, pe lîngă o mărire a volumului instalațiilor. De aceea, mulți autori recomandă utilizarea acestui procedeu numai pentru absorbția gazelor relativ bogate în SO_2, cu 1—16% SO_2 [1].

Pentru absorbția SO_2 din gazele sărace (unde xilidina se oxidează puternic) este preferată metoda cu dimetilanilină anhidră, care prezintă pierderi mai mici (0,5 kg dimetilanilină/t SO_2) și care se realizează într-o instalație mai compactă (fig. 9), cu randamente de absorbție de 99%.

O perfecționare a procedeului de absorbție a SO_2 în baze organice a fost propusă recent [38] prin utilizarea unui procedeu mixt — baze organice și amoniac —, cu obținerea directă a sulfatului de

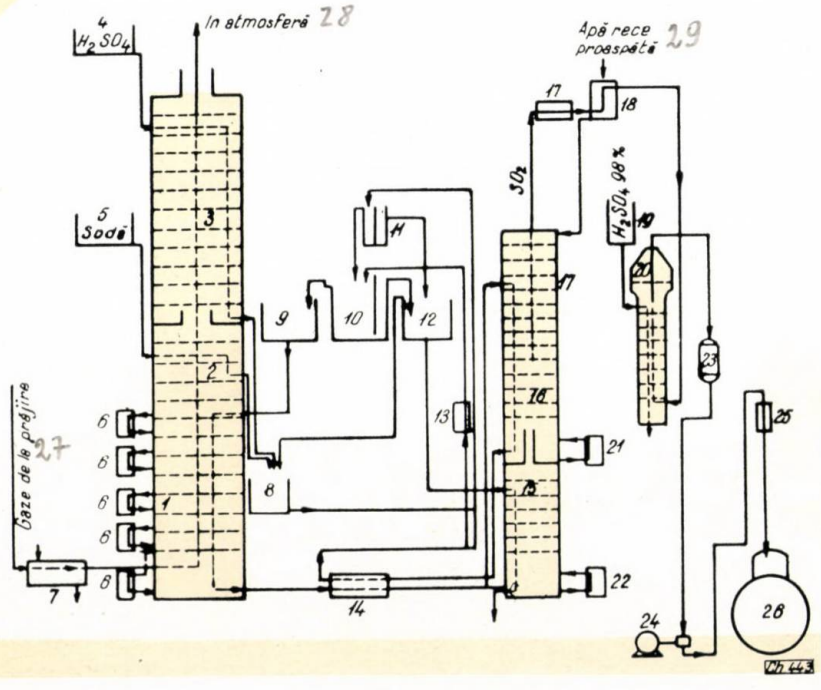


Fig. 9. Schema instalației de recuperat SO_2 din gaze sub formă de SO_2 lichid folosind dimetilanilină anhidră:

1 — absorbitor; *2* — spălător cu sodă; *3* — spălator cu acid; *4* — rezervor de acid diluat; *5* — rezervor cu sodă diluată; *6* — răcitoare intermediare; *7* — răcitor pentru gaze arse; *8* — rezervor de colectare; *9* — rezervor de dimetilanilină; *10* și *11* — separatoare; *12* — spălător cu apă; *13* — răcitor; *14* — schimbător de căldură; *15* — regenerator; *16* — desorbitor; *17* — rectificator; *18* — spălător cu apă; *19* — rezervor de H_2SO_4 98%; *20* — turn de uscare; *21*, *22* — încălzitor; *23* — rezervor de SO_2; *24* — compresor; *25* — condensator de SO_2; *26* — rezervor de depozitat SO_2 lichid.

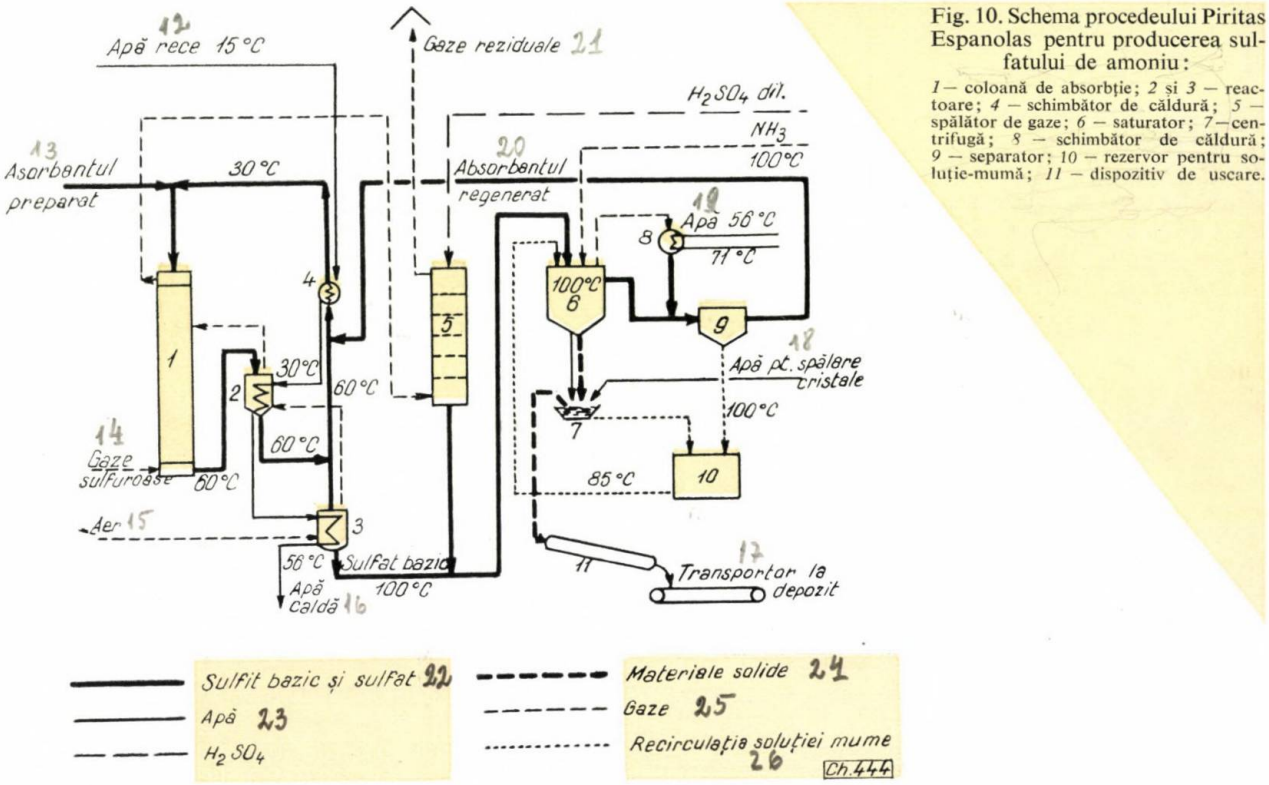


Fig. 10. Schema procedeului Piritas Espanolas pentru producerea sulfatului de amoniu:

1 — coloană de absorbție; *2* și *3* — reactoare; *4* — schimbător de căldură; *5* — spălător de gaze; *6* — saturator; *7*—centrifugă; *8* — schimbător de căldură; *9* — separator; *10* — rezervor pentru soluție-mumă; *11* — dispozitiv de uscare.

amoniu, fără utilizarea acidului sulfuric. Procedeul se poate aplica și gazelor sărace de la cuptoarele metalurgice, schema fiind redată în figura 10.

B. Metode de absorbție a SO_2 cu obținerea de produși finiți (sulfiți, sulfați)

În funcție de necesitățile economice, absorbția SO_2 din gazele reziduale se poate face în vederea obținerii unor compuși ai sulfului — respectiv sulfiți sau sulfați — care să acopere nevoile industriei. Procedeele din această grupă pot fi împărțite astfel:

1. *Procedee cu absorbanți solizi sau suspensii*

Din această grupă de procedee fac parte:

a) *Absorbția* SO_2 *în* $CaCO_3$ *sau în lapte de var.* Aceste procedee se aplică în industria hîrtiei și celulozei. Absorbția se face în turnuri de circa 40 m înălțime, rezultînd o soluție de $CaSO_3$ sau $Ca(HSO_3)_2$ care conține și un exces de SO_2 dizolvat în apă. Această leșie bisulfitică conține de obicei 2,7—3,5 SO_2 (din care 52—65% în stare liberă) și 8—10% CaO legat ca bisulfit, precum și ca $CaSO_4$, care apare din procesul oxidării [39, 40]. O schemă recentă, care elimină posibilitatea formării $CaSO_4$, este redată în figura 11; ea îmbină absorbția în amoniac pentru o captare avansată a SO_2 cu precipitarea $CaSO_3$ cu $CaCO_3$, care după separare se trece în coloana de suprasaturare cu SO_2 concentrat, rezultat din descompunerea prin acidulare a soluției de sulfit-bisulfit de amoniu [10].

b) *Absorbția* SO_2 *în* MgO, *magnezită sau dolomită.* Specialiștii sovietici au propus obținerea $MgSO_4$ prin tratarea suspensiilor de magnezită sau dolomită cu gaze diluate în SO_2 în condițiile unei oxidări maxime, cunoscîndu-se condițiile de echilibru și factorii care intervin [41, 42, 43]. Sulfatul de magneziu obținut este utilizat în industria sărurilor de potasiu în reacția de dublu schimb cu KCl pentru obținerea K_2SO_4 și MgCl, din care — ulterior — se obțin MgO și Cl_2 sau HCl.

Există de asemenea propuneri pentru prelucrarea hidroxidului de magneziu cu amoniac sau un amestec

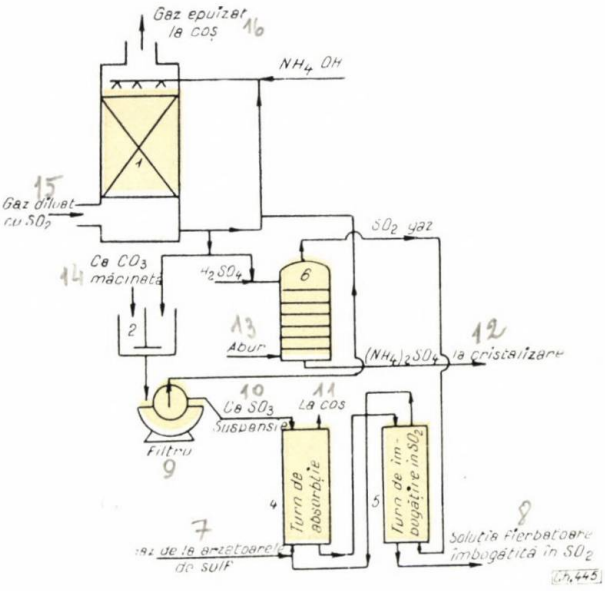


Fig. 11. Schema procedeului de recuperare a SO_2 din gazele diluate. Regenerarea prin conversie în sulfit de calciu, care se transformă ulterior în soluție fierbătoare bisulfitică:

1 — absorbitor de SO_2 din gazele diluate; *2* — vas de preparare a $CaCO_3$; *3* — filtru continuu; *4* — turn de absorbție; *5* — turn de îmbogățire în SO_2 a soluției fierbătoare; *6* — coloana de obținere a $(NH_4)_2SO_4$.

de NH_3 și CO_2 pentru separarea $(NH_4)_2SO_4$ și obținerea $Mg(OH)_2$ sau $MgCO_3$ [44, 45].

c) *Absorbția* SO_2 *în carbonat de sodiu.* Se aplică de mult procedeul de absorbție a SO_2 în soluții alcaline de Na_2CO_3, cu obținerea de sulfit de sodiu cu un conținut de 5—10% sulfat de sodiu [46]. Deoarece sulfiții de sodiu au o utilizare restrînsă se tinde către fabricarea pirosulfitului de sodiu [47] prin absorbția SO_2 în soluții suprasaturate de carbonat de sodiu, cu separarea în hidrocicloane a produsului separat. În țara noastră, la uzinele chimice « Petru Poni » s-a experimentat fabricarea pirosulfitului de sodiu prin absorbția SO_2 în Na_2CO_3 solid, în aparate mecanice, lucrîndu-se actualmente la perfecționarea metodei.

d) *Absorbția* SO_2 *în serpentină.* În R.P.R., s-a experimentat în instalații experimentale absorbția SO_2 din gazele sărace cu 1% SO_2, într-o suspensie de serpentină indigenă în apă, pentru valorificare complexă, obținîndu-se în prezența oxizilor de fier și mangan din serpentine (catalizatori) o soluție de $MgSO_4$ [48].

e) *Absorbția* SO_2 *în minereu de mangan.* O inovație recentă în acest domeniu, specifică pentru țara noastră, propune absorbția SO_2 într-o suspensie apoasă de minereu sărac de mangan (deșeu din exploatările de rodocrozit), care permite absorbția SO_2 din gazele sărace cu randamente ridicate, cu obținerea concomitentă a $MnSO_4$, necesar în industria chimică [49].

f) *Absorbția* SO_2 *cu producere de sulf elementar.* Procedeul constă în trecerea gazelor peste cocs la roșu. El este rentabil cînd se lucrează cu gaze bogate în SO_2, consumul de cocs fiind de 1/5 din greutatea sulfului obținut [1]. Procedeul a fost aplicat cu succes din anul 1936, într-o instalație industrială în care se utilizau gazele foarte concentrate rezultate de la desorbția SO_2 din soluția de bisulfit de amoniu rezultată la absorbția gazelor reziduale [30].

2. *Procedee de absorbție în soluție*

a) *Obținerea sulfatului de amoniu.* Acest produs apare ca produs secundar în reacția de absorbție—desorbție a SO_2 în procedeul ciclic amoniacal, de unde el trebuie separat pentru a asigura randamente convenabile de absorbție, rezultînd circa 10% SO_2 ca sulfat de amoniu din totalul de SO_2 absorbit [30].

În procedeul acid, sulfatul de amoniu apare la acidularea cu acid sulfuric pentru descompunerea sulfiților și bisulfiților de amoniu. Acest procedeu are un consum mai ridicat de amoniac, corespunzător producției mai mari de sulfat de amoniu [30].

O variantă modernă a acestui procedeu propus de NIUIF — U.R.S.S. urmărește legarea amoniacului cu alți acizi, care să permită obținerea unor îngrășăminte complexe cerute actualmente de agricultura modernă. Astfel, pentru descompunerea sulfiților și bisulfiților de amoniu, în cadrul metodei amoniac—acid se prevede utilizarea acidului azotic [50] sau a acidului fosforic [51], care mărește sortimentele de îngrășăminte pentru agricultură.

După cum s-a arătat anterior, modificarea procedeului de descompunere prin autoclavizarea soluției de sulfit-bisulfit de amoniu cu un conținut de tiosulfat permite producerea de $(NH_4)_2SO_4$ și sulf [30, 52, 53, 54] ca și în metoda utilizării gazelor cu SO_2 și H_2S, acestea fiind procedee specifice naturii gazului utilizat.

Procedee mai moderne se bazează pe oxidarea catalitică a sulfiților și bisulfiților de amoniu la sulfat de amoniu cu ajutorul oxigenului din aer în prezența unor catalizatori, ca hidroxidul feric în suspensie sau $MnSO_4$. Aceste procedee sînt de preferat în cazul cînd se cer cantități mari de $(NH_4)_2SO_4$, deoarece nu necesită alți reactivi [10].

Un brevet recent prevede oxidarea directă în fază gazoasă în coloane cu cărbune activ, în prezența unui catalizator (Co, Fe), obținîndu-se prin condensare $(NH_4)_2SO_4$ cu un randament de 90—93%, gazele reziduale conținînd mai puțin de 0,02% SO_2 [55].

b) *Obținerea sulfitului și sulfatului de sodiu.* La absorbția SO_2 în soluții de Na_2CO_3 se poate obține ca produs finit Na_2SO_3, fără a desorbi SO_2 prin încălzire. Cantitatea de Na_2CO_3 consumată se înlocuiește. În unele cazuri s-a urmărit oxidarea sulfitului de sodiu la sulfat de sodiu cu oxigen sau ozon, în prezența unor catalizatori, în vederea obținerii ca produs finit a Na_2SO_4, fără a se obține rezultate definitive [10].

C. Metode de oxidare a SO_2 din gaze diluate, pentru obținerea acidului sulfuric

Cantitatea de SO_2 recuperată din gazele diluate sub formă de produși finiți (sulfiți-sulfați) este echivalentă unei cantități corespunzătoare de acid sulfuric care s-ar fi utilizat în acest scop. În același timp recuperarea SO_2 sub formă de gaze concentrate are drept scop tot utilizarea în fabricarea acidului sulfuric, care rezultă în final. De aceea, numeroase cercetări au fost îndreptate pe linia oxidării directe a SO_2 în gaze sau în soluție apoasă.

1. *Oxidarea catalitică a gazelor sărace în* SO_2

Datorită concentrației reduse a SO_2 în gazele de ardere, s-a considerat multă vreme că acest SO_2 nu se poate oxida în bune condiții în stare gazoasă. Încercările efectuate cu gaze cu un conținut de 0,1% SO_2, 4,7% O_2 și 13,5% CO_2 au dovedit că SO_2 se poate oxida la SO_3 în proporție de aproximativ 98%, prin trecerea peste un catalizator în pat fix, care conține 6,9% V_2O_5 și 9,5% K_2O [56].

2. *Oxidarea* SO_2 *prin cataliză umedă*

Principiul acestui procedeu constă în absorbția SO_2 și oxigenului din gaze, în aparate corespunzătoare, într-o soluție apoasă ce conține săruri de fier sau mangan. Procesul catalizei umede este un proces complex de chemosorbție catalitică, care se efectuează prin suprapunerea simultană și succesivă a mai multor procese simple.

În apă curată reacția decurge atît de încet încît nu prezintă însemnătate practică, însă această reacție este puternic stimulată de anumiți catalizatori [57], în special de sărurile de mangan [48, 58, 59].

Încercările din ultimul timp efectuate în U.R.S.S. și în R.P.R., în care s-a lucrat cu un gaz sărac în

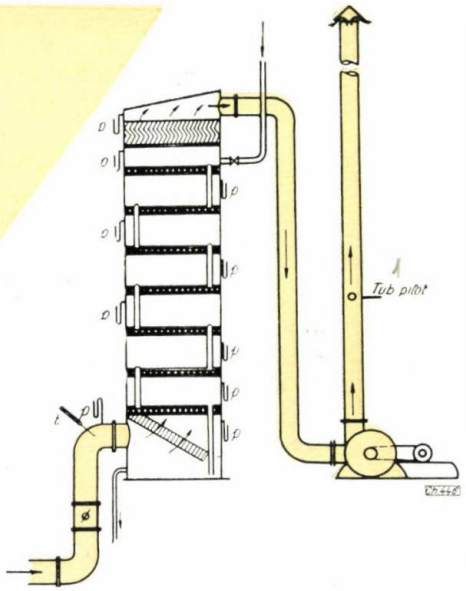


Fig. 12. Schema de funcționare a unui aparat experimental de absorbție prin barbotare în regim de spumă.

SO_2 bine curățat, absorbția efectuîndu-se în aparate cu regim de spumă (fig. 12), în prezența piroluzitei, au asigurat un randament de absorbție de SO_2 de 80—100%, rezultînd un acid sulfuric cu circa 30% H_2SO_4 [3, 18, 48].

În același timp, în R.P.R. s-a experimentat în laborator și instalații experimentale absorbția SO_2 într-o soluție apoasă de sulfat feros (care conține 3% Fe), realizîndu-se un randament de absorbție a SO_2 de 96%. Lucrîndu-se cu aparate de absorbție cu spumă, s-a obținut un acid sulfuric cu 30% H_2SO_4, care conține 3% Fe sub formă de $Fe_2(SO_4)_3$ [60].

CONSIDERAȚII ASUPRA METODEI DE VALORIFICARE A SO_2

Concentrația redusă a SO_2 în diversele gaze reziduale și volumul mare de gaze care intră la absorbție provoacă dificultăți în ceea ce privește randamentul de absorbție a SO_2 și pierderile de substanțe absorbante prin antrenare. Din această cauză, problema captării SO_2 din gazele diluate are un dublu aspect economic:

— procedeul aplicat trebuie să asigure un preț de cost cît mai redus al SO_2 recuperat, utilizînd pentru aceasta substanțe absorbante accesibile și la prețuri de cost convenabile;

— utilizarea unei anumite substanțe absorbante ridică problema produselor care rezultă din reacția de absorbție și a posibilităților de valorificare a acestora; în această direcție balanța economică în perspectivă este un element hotărîtor în alegerea procedeului.

Ținînd seama de necesitățile crescînde de acid sulfuric determinate de dezvoltarea industriei chimice, recuperarea SO_2 și trecerea acestuia în circuitul de fabricație a acidului sulfuric apare ca o necesitate imediată, care impune alegerea procedeelor care să permită acest lucru. În același timp obținerea de săruri ca $(NH_4)_2SO_4$ sau Na_2SO_4 va duce la satisfacerea cererilor din ce în ce mai mari ale agriculturii sau ale industriei detergenților și celulozei.

Urmărind procedeele de valorificare a SO_2, de la prima vedere procedeul de absorbție în apă apare ca avantajos din următoarele considerații:

— apa este absorbantul cel mai ieftin și cel mai accesibil;

— absorbția în apă nu necesită o aparatură complicată, nefiind necesară o purificare avansată a gazelor;

— prin desorbția SO_2 se poate recupera SO_2 sub formă de gaze la o concentrație care să permită utilizarea în industria acidului sulfuric;

— apa rezultată la desorbție s-ar putea recircula în instalație.

Datele din literatura de specialitate arată în schimb că absorbția în apă nu este indicată pentru gaze diluate, tocmai datorită capacității mici de absorbție și consumului mare de abur la desorbție.

În comparație însă cu acest procedeu, simplu în aparență, sînt indicate o serie de procedee avantajoase din punct de vedere tehnologic (randamente de absorbție, concentrația gazelor rezultate, produșii finiți utilizabili), care însă necesită fluxuri tehnologice mai complicate, cu instalații voluminoase și complexe și care asigură mai mult sau mai puțin economicitatea prelucrării.

Din această cauză, în cadrul lucrărilor executate de autori în această direcție, s-a abordat o serie de procedee, care — prin îmbunătățiri față de indicațiile din literatura de specialitate — caută să asigure atît simplitate în prelucrare cît și prețuri de cost convenabile.

Printre procedeele puse la punct este și procedeul cu apă, redat în continuare, care prin fluxul adoptat permite obținerea de randamente ridicate de absorbție, asigurînd prin desorbție gaze cu SO_2 cu o concentrație corespunzătoare utilizării în fluxul acidului sulfuric.

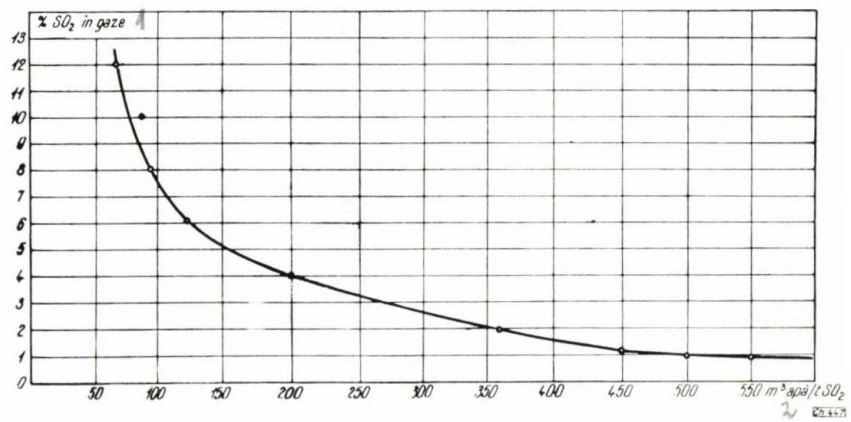


Fig. 13. Variația consumului de apă pentru absorbția la 20°C a SO_2 din gaze cu diverse concentrații (din datele din literatură completate cu experiențele de laborator).

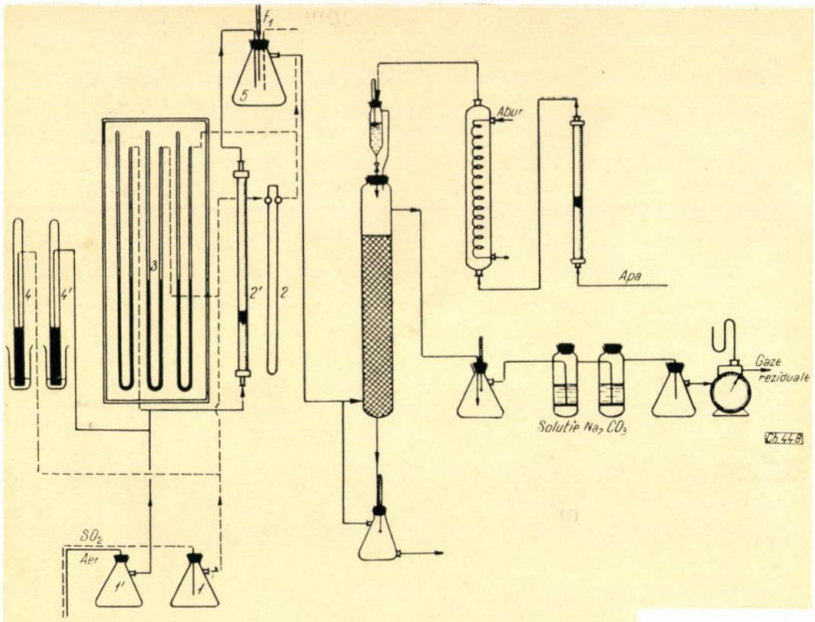


Fig. 14. Schema instalației de laborator pentru absorbția în apă a SO_2 din gazele diluate.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

După cum s-a arătat anterior, datele din literatura de specialitate indică absorbția SO_2 din gazele cu minimum 4% SO_2 cu un consum de circa 140 m^3 apă/t SO_2. Pentru recuperarea SO_2 din soluțiile rezultate se aplică desorbția prin încălzire cu abur, fiind necesare 5—21 t abur/t SO_2 desorbită, în funcție de suprafața de schimb de căldură.

Urmărind în laborator cantitatea de apă necesară pentru absorbția SO_2 la 20°C din gaze diluate cu diverse conținuturi în SO_2 și completînd datele obținute cu datele existente în literatură pentru absorbția din gaze mai concentrate, s-a obținut curba din figura 13. Astfel, la gaze cu un conținut de ~ 0,9% SO_2 consumul de apă pentru absorbția unei tone de SO_2 la 25°C este de circa 500 m^3/t, iar pentru gaze cu 0,7% SO_2 consumul crește la 700 m^3/t. În această situație, absorbția SO_2 în apă nu mai pare neabordabilă la concentrații de ~ 1%.

Pentru precizarea condițiilor de lucru la absorbția SO_2 în apă s-a utilizat instalația redată schematic în figura 14.

Coloana de absorbție cu diametrul de 35 m a fost umplută cu inele Raschig de sticlă cu o suprafață specifică de aproximativ 1 000 m^2/m^3. Gazele obținute din amestecarea SO_2 cu aer, cu o concentrație de 0,76—1,4% SO_2, au fost trecute în contracurent cu apa de absorbție în flux continuu. S-au variat debitul de stropire a apei și temperatura ei, precum și înălțimea coloanei de umplutură.

Variația randamentului de absorbție cu debitul de apă de stropire se poate urmări în figura 15, din care rezultă că un debit de 3,5—4 l/h asigură un randament de absorbție satisfăcător, ceea ce revine la un consum de apă de ~ 350 m^3/t SO_2; debitul de ~ 5 l/h, respectiv ~ 435 m^3/t SO_2, asigură o absorbție de peste 99%.

Înălțimea optimă a coloanei de umplutură care asigură un randament maxim de absorbție a SO_2 este de 0,8 m pentru o umplutură de inele Raschig cu suprafața specifică de aproximativ 1 000 m^2/m^3, după cum rezultă și din figura 16.

Urmărindu-se influența temperaturii gazelor și a apei pentru absorbție în intervalul 25—45°C (aceasta poate varia din cauza diferențelor de temperatură dintre iarnă și vară), s-a constatat că aceasta nu are o influență hotărîtoare, randamentul variind de la 98 la 96%, în cazul absorbției la o înălțime de umplutură de 0,8 m, pe cînd la o înălțime de umplutură de numai 0,4 m randamentul de absorbție a variat de la 85 la 71%, pentru temperaturi de 25°C, respectiv de 35°C.

Concentrația soluției apoase de SO_2 a variat între 1,625 și 2,3 g SO_2/l, în funcție de concentrația SO_2

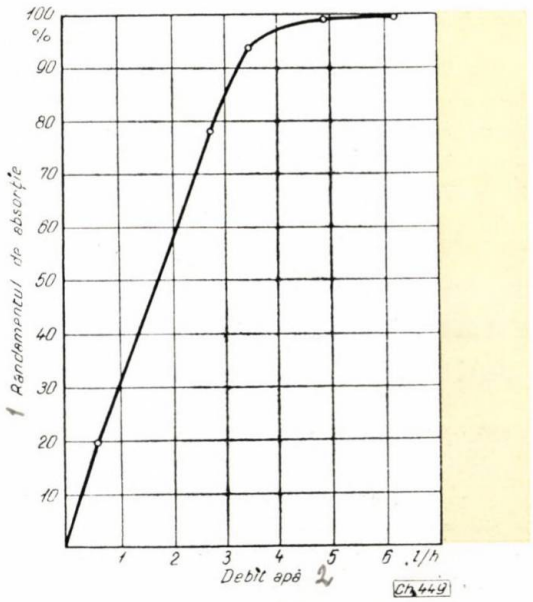


Fig. 15. Variația randamentului de absorbție a SO_2 cu debitul de apă de stropire a coloanei cu umplutură: debit de gaze — 300 l/h; SO_2 în gaze ~1%; înălțimea umpluturii — 1,2 m; viteza gazelor în coloană ~0,1 m/s.

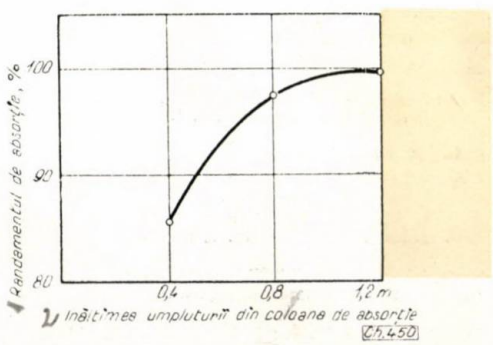


Fig. 16. Variația randamentului de absorbție în coloane cu diverse înălțimi de umplutură: debit de gaze — 300 l/h; debit de apă de stropire — 6 l/h; viteza gazelor ~0,1 m/s; SO_2 în gaze ~1%.

în gaze și de debitul de soluție pentru absorbție. Lucrîndu-se la temperaturi mai scăzute (~ 2°C), s-au obținut soluții cu 6,5 g SO_2/l. Gazele reziduale evacuate în atmosferă mai conțin 0,02—0,04% SO_2, concentrație ce nu poate dăuna culturilor.

Din soluția apoasă de SO_2 s-a recuperat SO_2 prin desorbție la temperatura normală cu antrenare parțială cu aer, printr-o metodă originală, asigurîndu-se o concentrație a SO_2, în gazele rezultate, de peste 8% SO_2.

Randamentul de desorbție optim este de circa 60%, el fiind invers proporțional cu debitul de aer. Desorbția se poate efectua în coloane cu umplutură cu înălțimea de 0,8 m, debitul optim de stropire fiind de ~ 200 m^3/t SO_2 desorbit. Soluția-mumă se recirculă în instalația de absorbție, completîndu-se numai cu apă proaspătă pierderile de apă din gazele reziduale.

Gazele reziduale, după ce sînt uscate prin turnul cu H_2SO_4 concentrat, sînt trecute în circuitul gazelor cu SO_2, care merg la conversia SO_2 la SO_3.

Din datele obținute, reiese că valorificarea SO_2 prin absorbție în apă se poate face cu randamente bune din gazele reziduale cu 0,8—1% SO_2, ce rezultă din industria acidului sulfuric și din metalurgia neferoasă.

Prin simplitatea lui, procedeul se impune atît în ceea ce privește volumul instalației cît și a fazelor de lucru.

În același timp, datorită faptului că nu se utilizează reactivi scumpi, procedeul asigură un preț de cost redus. Este de menționat că, în general, în instalațiile de valorificare a SO_2 prin absorbția în amoniac, care reprezintă una dintre soluțiile cele mai utilizate, consumul de apă (la răcirea coloanelor, la condensatoarele barometrice, la cristalizare) reprezintă aproximativ 200 m^3/t SO_2 (din care 3/4 sînt recirculate prin turnul de răcire); pe lîngă vehicularea acestor ape de răcire, mai este necesară și vehicularea soluției de absorbție și a produsului finit. În comparație cu acest procedeu, procedeul absorbției în apă nu necesită decît vehicularea unui singur fluid, apa, care este reactivul de absorbție cel mai ieftin, care nu influențează prețul de cost în cazul unor pierderi prin antrenare și care în cazul arătat nu necesită abur la desorbție.

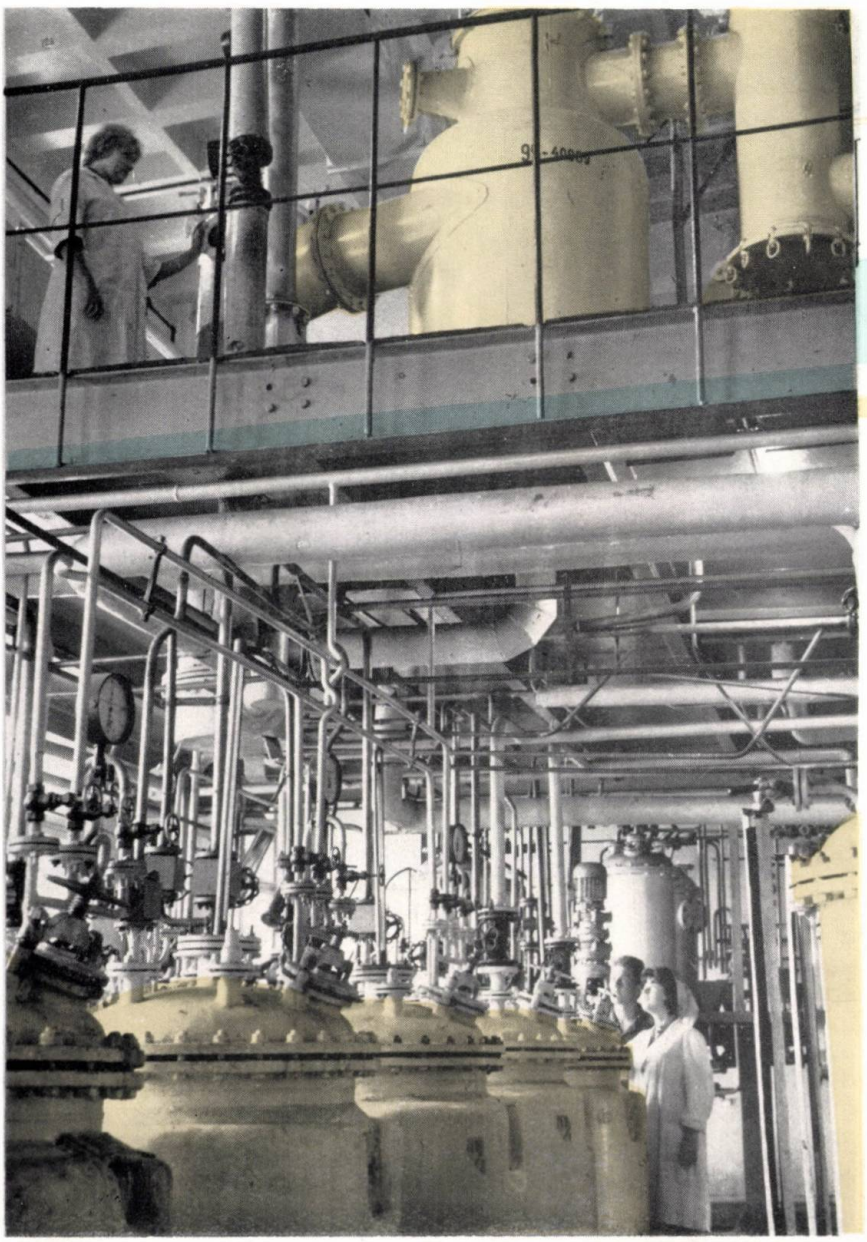
Experimentarea procedeului în fază industrială la una dintre uzinele de metalurgie neferoasă din țara noastră va permite să se precizeze atît soluțiile constructive cele mai indicate, la nivelul ultimelor experimentări în acest domeniu, cît și consumul de energie electrică pentru vehicularea în circuit închis a apei (absorbantului).

Compararea ulterioară cu celelalte procedee în studiu la noi în țară va permite alegerea metodei optime care să fie generalizată pentru toate instalațiile ce generează gaze reziduale sulfuroase, astfel încît să se asigure concentrații sub limită ale SO_2 în atmosfera din jurul uzinelor, care să nu provoace daune culturilor.

Bibliografie

1. Blum, I. și alții. Valorificarea SO_2 din gazele de ardere a ligniților în centralele termoelectrice. În: Bul. Acad. R.P.R. Studii și cercetări de energetică, **VI**, nr. 1—2, 1956, p. 82—96.
2. Krasnuskin, V. V. Situația și perspectivele dezvoltării industriei chimice de bază din U.R.S.S. În: Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obșcestva im. D. I. Mendeleeva, **VII**, nr. 1, 1962, p. 18—23.
3. Malin, K. M. și alții. Tehnologia acidului sulfuric, cap. IX, Moscova, 1950.
4. Ciufarov, G. I. Trudi vsesoiuznovo siezda po asnovnoi himiceski promîșlennost O.N.T.I., Goshimizdat, Moskva, 1932.
5. Zaloghin, N. C. În: Novosti tehniki, nr. 21—22, 1940, p. 46.
6. Peisahov, I. L. În: Jurnal him. prom. 17. nr. 10, oct. 1940, p. 6.
7. * * * Trudî sovești anna po acistke promîșlennîh gazov, Moskva, 1941.
8. Peisahov, I. L. și alții. Metoda cu ZnO a îmbogățirii gazelor sărace cu SO_2. Sbornik anotații naucinoisledovatelskih rabot za 1950—1955, partea a III-a, 1957.
9. Zaloghin, N. G. și Suber, S. M. Epurarea gazelor arse. Editura energetică de stat, București, 1953.
10. * * * Surse noi de sulf. I.D.T., București, 1954.
11. Pearson, J. C. și alți În: Journal. Inst. Electr. Engng, 77, nr. 463, 1930, p. 1.
12. Katz, M. și Cole, R. I. În: Ind. Engng. Chem., **42**, 1950, p. 2 258.
13. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical technology, **13**, New York, 1954.
14. Pozin, M. E. și Muhlenov, I. P. În: Jurn. prikladnoi himii, **78** nr. 5, mai, 1955, p. 260.
15. Volghin, B. P. și alții. Utilizarea unei aparaturi noi pentru spălarea SO_2. U.N.I.H.I.M., Moscova, 1952—1953.
16. Kuzminih, I. N. În: Him. prom. nr. 3, martie, 1953, p. 124.
17. Varlamov, M. L. și alții. Epurarea gazelor de evacuare de la fabricarea acidului sulfuric de turn în aparatele de tipul tuburilor Venturi. În: Jurn. prikl. him. nr. 2, febr. 1958, p. 178—186.
18. Naghibin, V. S. Folosirea gazelor sulfuroase în uzinele de metale neferoase. În: Trudî Instituta metalurghii imeni « A. A. Baikova ». În: Metalurghia, metallovedenie fizico-himiceskii metodî issledovania, 5. nr. 2, febr. 1960; Analele romîno-sovietice — Metalurgia, nr. 2, febr. 1961.
19. Certkov, B. A. Teoria oxidării soluțiilor de sulfit-bisulfit. În: Jurn. prikl. him. nr. 12, dec. 1959, p. 2 609—2 613.
20. Pozin, M. E. În: Him. prom., nr. 6, iun 1954, p. 14.
21. Pozin, M. E. Tehnologia sărurilor minerale, Moscova, 1961.
22. Klimecek, R. În: Chemicky Prumysl, nr. 2, febr. 1959, p. 57—62.
23. Bettelheim, J., Klimecek, R., Strnad, M. și Chlumsky, F. Absorbția SO_2 în turnuri cu ajutaje fără umplutură. În: Chemicky Prumysl, **10**, nr. 6, iun 1960, p. 281—284.
24. Skrivamek, J. și Cada, V. Absorbția SO_2 într-un tub Venturi. În: Chemicky Prumysl, nr. 7, iul 1957, p. 340—343.
25. Kuzminîh, I. N. O nouă aparatură de barbotare pentru procesul de absorbție și schimb de căldură. În: Him. prom., nr. 4, apr 1956, p. 234.
26. Certkov, B. A. Oxidarea soluțiilor de sulfit-bisulfit de amoniu în procesul eliminării SO_2 din gazele de ardere. În: Jurn. prikl, himii, **32**, nr. 5, mai 1959, p. 960.
27. Certkov B. A. Influența temperaturii și presiunii parțiale a oxigenului din gaze asupra vitezei de oxidare a soluțiilor de sulfit-bisulfit de amoniu. În: Jurn. prikl. himii nr. 1, ian. 1959, p. 78—85.
28. Certkov, B. A. Oxidarea soluțiilor de sulfit-bisulfit de amoniu. În: Jurn. prikl. himii nr. 10, oct. 1957, p. 1 496—1 505.
29. Certkov, B. A. Folosirea *p*-fenilendiaminei în calitate de inhibitor în oxidarea soluțiilor de sulfit-bisulfit de amoniu. În: Jurn. prikl. himii, nr. 5, mai 1959, p. 952—960.
30. King, R. A. Utilizarea economică a SO_2 rezultat din gazele metalurgice. În: Ind. Eng. Chem, nr. 10, oct 1950, p. 2 241—2 248.
31. Andrianov, A. P. și Certkov, B. A. Metodă ciclică amoniacală de captare a SO_2 din gazele de ardere. În: Jurn. prikl. himii nr. 7, iul, 1954. p. 10.
32. Teuber, P. B. Folosirea turnului de spălare Venturi (tip Pease Anthony) pentru îndepărtarea prafului sau a cețiii. În: Chem. Zeitung-Chemische Apparatur **83**, nr. 4, apr 1959.
33. * * * Progrese în tehnica desprăfuirii gazelor industriale. În: Culegere de materiale, nr. c 11 086, I.D.T., București, 1955.
34. Ekman, F. O. și Johnstone H. F. Captarea aerosolilor cu spălătoare Venturi. În: Ind. Eng. Chem, **43**, nr. 6, iul 1951, p. 1 253.
35. Irvinski, J. Folosirea turnului de spălare Venturi pentru desprăfuirea gazelor industriale. În: Przemysl Chemiczny, **37**, nr. 7, iul 1958, p. 458—462; 37, nr. 8, aug 1958, p. 505—508.
36. Certkov, B. A., Aristov, G. E. și alții. Absorbția SO_2 din gazele de ardere în absorbere de tipul barbotorului. În: Jurn. him. prom. nr. 1, ian 1958, p. 19.
37. Kuzminîh, I. N. și Ponov, D. N. Absorbția prin barbotare a SO_2 cu obținerea soluțiilor concentrate de bisulfit de amoniu. În: Jurn. him. prom., nr. 2, febr 1960, p. 128.
38. Piritas Espanolas. Obținerea sulfatului de amoniu fără folosirea acidului sulfuric. În: Jurn. prikl. himii, nr. 5, mai 1961, p. 969—975.
39. Kuzminîh, I. N. și alții. Echilibrul dintre SO_2 și soluțiile de bisulfit de calciu. În: Jurn. prikl. himii, nr. 10, oct 1956, p. 1 488—1 493.
40. Certkov, B. A. Oxidarea sulfitului de calciu în procesul extracției SO_2 din gaze. În: Jurn. prikl. himii nr, 8, aug 1960, p. 1 708—1 714.
41. Kuzminîh, I. N. Echilibrul dintre SO_2 și soluțiile de bisulfit de magneziu. În: Jurn. prikl. himii nr. 3, mart 1957, p. 466—469.
42. Certkov, B. A. Oxidarea sulfitului și bisulfitului de magneziu în procesul extracției SO_2 din gaze. În: Jurn. prikl. himii, nr. 10, oct. 1957 p. 2 165—2 172.
43. Manvelean, M. G. și alții. Studiul influenței inhibitorilor asupra procesului de oxidare a sulfitului de magneziu în sulfat cu oxigenul din aer, în prezența urmelor de oxizi de azot. În: Jurn. prikl. himii nr. 4, apr 1961, p. 934—936.
44. Lowenstein-Lom, W. G. Pat. Brit. 708095/1954. În: C. A., **48**, 1954, 11 033*b*.
45. Seshardi, K. și Gupta, J. În: C. A. **49**, 1955, 5 789*f*.
46. Frehden, O. și alții. Sulfitul de sodiu. În: Rev. Chim. nr. 1, ian 1950, p. 43—44.

47. Klimecek, R. și Bettelheim, J. Utilizarea gazelor reziduale de la instalațiile de acid sulfuric pentru obținerea pirosulfitului de sodiu. În: Chemicky Prumysl, nr. 10, oct 1960, p. 190—192.
48. Strugaru, I. Valorificarea gazelor sulfuroase din gazele diluate ale furnalelor metalurgice. În: Conferințe ASIT, I.D.T., București, 1958.
49. Creangă, O. Metoda de valorificare complexă a minereurilor de mangan cu ajutorul gazelor sulfuroase. Propunere de inovație 2218/1961.
50. Vasilenko, N. A. și alții. Îmbogățirea SO_2 cu obținerea simultană a îngrășămintelor cu azot. În: Jurn. prikl. himii, nr. 9, sept 1960, p. 1 962—1 968.
51. Vasilenko, N. A. și alții. Metoda cu amoniac—acid fosforic pentru prelucrarea gazelor sulfuroase slabe cu obținerea de amofos. În: Jurn. him. prom. nr. 6, iun 1961, p. 400—405.
52. Kennarway, T. Procedeul Fuhlma-Simon-Carves pentru recuperarea sulfului din gazele de ardere. În: Staub, **19**, nr. 4, apr 1959, p. 40.
53. Schwartz, K. Lucrările asociației tehnice de control din Essen. În: Staub, **21**, nr. 2, febr 1961, p. 71—77.
54. * * * Fabricarea sulfatului de amoniu pornind de la un amestec de gaze format din SO_2 și O_2. Pat. belgian 569467/1958. În: L'ind. Chimique-Le Phosphate, **46**, nr. 509, 1959, p. 387.
55. * * * Procedeu pentru separarea SO_2 din gazele de evacuare. Pat. francez 1267409/1961.
56. Napier, D. H. și Stone, M. H. Oxidarea catalitică a SO_2 în concentrații mici. În: Journ. of Applied Chemistry, **8**, nr. 12, dec 1958, p. 781—786.
57. Johnstone, M. F. În: Ind. Eng. Chem. **23**, nr. 5, mai 1931, p. 559.
58. Copson, R. L. și Payne, J. W. În: Ind. Eng. Chem., **23**, nr. 5, mai 1931, p. 559.
59. Kastanov, L. I. și Rîjov, V. P. În: Jurn. him. prom. **13**, nr. 20, 1936, p. 1 225.
60. Grigoriu, L. și Sebastian, I. Recuperarea SO_2 din gazele sărace de la metalurgia neferoasă. În: Studii și cercetări de metalurgie, Acad. R.P.R., **1**, nr. 2, febr 1956, p. 305—324.
61. Becker, R. Separarea SO_2 din amestec de gaze. Pat. R.F.G. 1047808/1958.
62. Amelin, A. G. Situația și problemele industriei de acid sulfuric în septenalul curent. În: Jurnal vsesoiuznovo himiceskovo obscestva im. «D. I. Mendeleeva», **7**, nr. **1**, ian 1962, p. 18—23.



Fabrica de antibiotice Iași — Vedere parțială a secției de streptomicină.

Prelucrarea zăcămintelor indigene de diatomit în vederea utilizării lor la filtrări și umpluturi

Elisabeta Șerban,
Laura Creangă
și
D. Marcus

Industria chimică din țara noastră se dezvoltă neîncetat, valorificînd bogățiile subsolului patriei. Zăcămintele de diatomit oferă posibilitatea creării unei noi industrii de mare capacitate, datorită nenumăratelor utilizări pe care le au diversele sorturi de diatomit în ramurile industriale, atît ca material de umplutură cît și ca material pentru filtrări.

Rezervele de diatomit permit acoperirea necesităților interne și creează disponibilități pentru export.

În zăcămînt, diatomitul se prezintă sub forma unui strat cu o înălțime de cîțiva metri, de obicei între două straturi de calcar, iar deasupra cu un strat de loess, a cărui grosime variază între 2 și 4 m. Datorită acestui fapt, exploatarea se face subteran, în galerii. Roca de diatomit este de culoare albgălbuie, se rupe ușor, are o cantitate mare de apă adsorbită (pînă la circa 50%), prezentîndu-se totuși sub formă compactă, și este moale la pipăit, lăsînd imediat urmă. Greutatea specifică a rocii de diatomit variază între 2,1 și 2,4, datorită cantităților de impurități incluse.

Greutatea volumetrică este cuprinsă între 350 și 450 g/l.

Din punct de vedere chimic, componentul principal îl constituie SiO_2, care este format din SiO_2 provenit din scheletele diatomeelor, SiO_2 cristalizat (cuarț) și SiO_2 din silicați. Restul componenților principali sînt: fierul — provenit din incluziuni limonitice —, aluminiul — datorit mineralelor argiloase prezente —,calciul și magneziul — din carbonați și substanțe organice provenite din resturile organismelor vii.

În general, componenții mineralogici ai rocii de diatomit sînt: SiO_2 amorf, provenit din scheletele silicioase ale frustulelor de diatomee — fiind componentul important — și SiO_2 cristalizat, caolinit, montmorillonit, illit, limonit, calcar, rezultate din procesele geologice care au avut loc în decursul formării zăcămîntului.

Tipurile de diatomee întîlnite în zăcămînt sînt: *Navicula*, *Cyclotella*, *Cymbella*, *Diploneis*, *Gramatophora*, *Cocconeis* și altele.

Frustulele acestor tipuri de diatomee și-au păstrat forma lor întreagă în proporție de 10—20%, iar 80—90% sînt fragmentate în diverse mărimi.

În general, mărimea diatomeelor fragmentate și întregi este pînă la 60 μ, fracțiunea peste această mărime reprezentînd un procentaj foarte redus.

Operații importante utilizate în liniile de prelucrare

1. *Dezintegrarea diatomitului*

Dezintegrarea diatomitului are drept scop desfacerea rocii pînă la indivizi. Diversele utilizări ale diatomitului prelucrate impun păstrarea mărimii inițiale a indivizilor; de aceea s-au folosit diferite mijloace de dezintegrare, care să nu ducă la distrugerea diatomeelor, ceea ce ar reprezenta degradarea materialului și scăderea calităților lui.

Diversele metode de dezintegrare s-au apreciat prin comparație între ele, neavînd la dispoziție o analiză completă mineralogică. În acest scop s-au încercat dezintegrări prin:

— înmuiere cu apă;
— măcinare în mori cu bile în mediu apos;
— dezintegrare cu ultrasunete în mediu apos;
— dezintegrare cu vibrator electromagnetic în mediu apos.

În scopul dezintegrării prin înmuiere s-au luat probe de material foarte bine omogenizat, s-au înmuiat în apă în raportul S : L = 1 : 5 și 1 : 20, după o mărunțire sub 10 mm. Materialul înmuiat se agită prin răsturnarea vasului la fiecare 24 de ore, după care se lasă în continuare în apă. Curbele granulometrice s-au făcut pentru probele înmuiate timp de 1, 4, 30 și 90 de zile.

Tabela 1

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A DIATOMITULUI DUPĂ DIFERIȚI TIMPI DE ÎNMUIERE

Durată de înmuiere, zile	Raport S : L	Analiză granulometrică, %						
		< 2 μ	2–6 μ	6–10 μ	10–20 μ	20–40 μ	40–60 μ	> 60 μ
1	1 : 5	—	—	35	13	8	6,5	37,5
	1 : 20	—	—	32,5	16	7	7	37,5
4	1 : 5	—	—	44,5	12	11	11	21,5
	1 : 20	—	—	31	25,5	13,5	7	23
30	1 : 5	—	30	30	7	10	10	13
	1 : 20	—	20	40	15	5	12	8
90	1 : 5	—	62	5,5	10,5	8,5	8,5	7
	1 : 20	—	37,5	31	11	6	5	9,5

Din aceste curbe granulometrice (tabela 1) reiese că nici după 90 de zile de înmuiere materialul nu este complet desfăcut. Se observă o accentuare netă a procesului de desfacere a particulelor (creșterea fracțiunilor fine este proporțională cu mărirea duratei de înmuiere). Lipsa fracțiunii sub doi microni la aceste probe, după înmuiere timp de 90 de zile, indică desfacerea incompletă a particulelor. De asemenea, după patru zile de înmuiere, materialul are particule cu $\psi > 6$ μ.

În acest caz este necesară intervenția cu factori externi, pentru a favoriza procesul de desfacere. Aceasta a justificat căile încercate de dezintegrare cu acțiune mecanică sau sonică.

Măcinarea în mori cu bile a fost încercată în mediu apos, cu și fără adaos de detergenți, cu toate că acest sistem de măcinare nu este cel mai indicat în cazul dezintegrării rocii de diatomit, datorită șocurilor puternice și frecărilor.

S-a considerat că atît mediul umed cît și, mai ales, adaosul de detergenți micșorează efectul distrugerii. Adăugarea detergenților (alchil-aril-sulfonat de sodiu și Teepol) s-a făcut cu scopul de a micșora tensiunea interfacială dintre faza solidă și lichidă, ea fiind surplusul de energie de atracție moleculară manifestată la suprafața de demarcație dintre două faze, față de energia de atracție din interiorul fazei.

Rezultatele măcinărilor cu și fără adaos de detergenți, executate în condițiile optime stabilite în laborator, sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 2

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A DIATOMITULUI DUPĂ MĂCINARE, CU ȘI FĂRĂ ADAOS DE DETERGENȚI

Proba nr.	Raport S : L	Timp de măcinare min	Analiză granulometrică, %						
			< 3 μ	3–6 μ	6–10 μ	10–20 μ	20–40 μ	40–60 μ	> 60 μ
1	1 : 3	30	37,5	36	4	5	4	3,5	10
2	1 : 3	30	60	20	7	5,5	1,5	1	5 *
3	1 : 3	30	55	21	9	7	8	0	0 **

Adaos detergent 0,5%.
* Alchil-aril-sulfonat.
** Teepol.

Comparînd curbele granulometrice ale probelor măcinate cu detergent cu probele măcinate fără detergent, se observă creșterea procentajului de particule < 3 μ de la 35 la 60%, micșorîndu-se procentul celorlalte clase.

Datorită dezavantajelor arătate ale măcinărilor în mori cu bile, s-au încercat alte sisteme de dezintegrare, care să elimine șocurile și frecările intense.

Dezintegrarea cu ultrasunete s-a făcut cu un generator de 400 W, cu cristal de cuarț care asigură ultrasunete cu frecvența pînă la 250 kHz/s. În toate încercările efectuate nu s-a observat o dezintegrare a materialului.

Un alt sistem de dezintegrare încercat a fost cu vibratorul electromagnetic tip IPROCHIM, în mediu apos, care prin vibrațiile transmise suspensiei de diatomit asigură un impuls suficient pentru a produce desfacerea particulelor într-un timp mult mai scurt decît în morile cu bile. Dezintegrările s-au făcut tot cu adaos de detergent, cantitatea optimă stabilită fiind 0,5%. S-a înlocuit cu succes detergentul alchil-aril-sulfonat de sodiu sau Teepol cu săpun 60, adăugat

Tabela 3

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A DIATOMITULUI DUPĂ DEZINTEGRARE CU VIBRATORUL, CU ADAOS DE DIFERIȚI DETERGENȚI

Proba nr.	Raport S:L	Timp de dezintegrare, min	Analiza granulometrică, %							Adaos de detergent 0,5%
			< 3 μ	3–6 μ	6–10 μ	10–20 μ	20–40 μ	40–60 μ	> 60 μ	
1	1 : 5	3	49	44	5	2	0	0	0	alchil-aril-sulfonat de sodiu
2	1 : 5	3	63	29	2,5	2	2,5	0	0	săpun 60
3	1 : 5	3	62,5	12,5	5	4	2,5	3,5	10	—

în aceeași proporție, fapt care are și avantajul că acesta intră ca reactiv în altă fază a fluxului tehnologic.

Analizele granulometrice sînt apropiate de cele ale probelor măcinate în mori cu bile.

Din tabela 3 se vede că adaosul de săpun 60 în locul alchil-aril-sulfonatului de sodiu duce la obți-

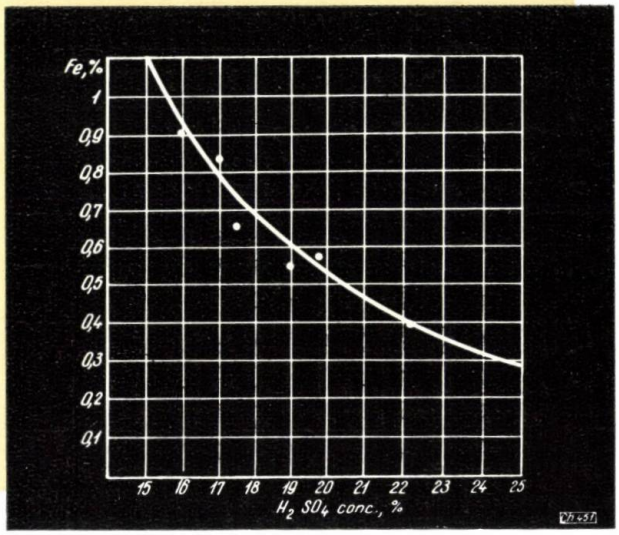


Fig. 1. Variația conținutului de fier funcție de concentrația acidului.

nerea unei granulometrii mai avantajoase, deoarece distrugerea materialului datorită frecărilor dintre particule este mai mică în acest caz, iar cea mai mare parte a materialului se găsește sub zece microni, ceea ce îl face adecvat pentru anumite utilizări.

Comparînd datele obținute prin sistemele de dezintegrare cercetate și arătate, dezintegrarea cu vibrator electromagnetic este mai avantajoasă în cazul obținerii materialelor pentru umpluturi, datorită următoarelor motive mai importante:

1. Pentru obținerea aceleiași curbe granulometrice a materialului, durata dezintegrării cu vibratorul electromagnetic este de zece ori mai mică decît a măcinării în moară cu bile.

2. Consumul de energie este de cinci ori mai mic în cazul vibratorului decît în cazul morilor cu bile.

2. *Deferizarea diatomitului cu acid sulfuric*

Diatomitul brut din țara noastră este în general impurificat, după cum s-a arătat, cu cuarț, limonit, argilă, calcar, substanțe organice etc.

Tratarea chimică are scopul de a elimina majoritatea impurităților din rocă, pentru a îmbogăți procentul de SiO_2 din diatomee, în vederea îmbunătățirii calității produsului finit.

Se menționează că anumite industrii consumatoare cer un material cu grad de alb cît mai avansat (umpluturi în cauciuc, materiale plastice, vopsele) sau un material cu un conținut minim de săruri solubile, în cazul în care este utilizat ca adaos de filtrare (siropuri de fructe, vin, bere, apă). Și într-un caz și în celălalt este necesară o purificare, accentul punîndu-se în primul rînd pe eliminarea cît mai avansată a fierului.

Tratările chimice s-au urmărit pe diatomit omogenizat, a cărui analiză chimică a fost următoarea:

SiO_2	75,61%;
Fe_2O_3	2,82%;
Al_2O_3	10,91%;
CaO	1,62%;
MgO	1,78%;
TiO_2	0,23%;
PC 1 000°C	6,34%.

Urmărirea prelucrării materiei prime în vederea atingerii scopului final s-a făcut pe două căi: pe cale umedă și pe cale uscată.

Tratarea chimică pe cale umedă s-a realizat cu acid sulfuric de concentrații diferite și la temperaturi și durate de atac variabile, pentru stabilirea condițiilor optime. Temperatura de fierbere a barbotinei sulfurice (circa 106°C, în funcție de concentrația acidului) a fost aleasă ca temperatură optimă de reacție. Timpul a fost stabilit la patru ore, la această temperatură. Concentrația inițială a acidului a fost stabilită la 20—22% H_2SO_4, așa cum reiese din tabela 4 și figura 1.

Tabela 4

VARIAȚIA CONȚINUTULUI DE FIER FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ACIDULUI

Proba nr.	Concentrație H_2SO_4, %	Fe, %
106	16	0,91
68	17	0,84
109	17,5	0,66
99	19	0,56
98	19,8	0,58
108	22,2	0,40

Întrucît conținutul de fier sub 0,5% Fe nu colorează proba după calcinare la o coloratie ușor perceptibilă ochiului, această valoare a fost considerată o limită inferioară bună.

Mărindu-se concentrația de acid peste 22—23%, se mărește în mod inevitabil cantitatea totală de acid raportată la diatomit. Din cauza unei cantități mari de acid în contact cu masa de SiO_2, agitarea suspensiei în timpul tratării a devenit de multe ori imposibil de realizat.

Modul de lucru după care s-au executat tratările acide a fost următorul: diatomitul s-a măcinat umed în apă, într-o moară de porțelan cu capacitatea de 12 l, cu bile din porțelan cu diametrul de 20 și 30 mm, timp de 20 min, cu o turație de 32 rot/min. Raportul S : L a fost 1 : 2,5. Raportul material: bile a fost 1 : 1,5. Consumul de acid în timpul tratărilor a fost de circa 30% din cantitatea totală de acid adăugată, 70% fiind pierderi datorite sistemului de lucru. Fiind considerate mari, s-a urmărit recuperarea soluției acide reziduale de la o tratare, în vederea utilizării ei la tratarea următoare, după ce în prealabil a fost corectată cu acid proaspăt. Pentru reali-

Tabela 5

VARIAȚIA CONȚINUTULUI DE FIER ȘI ALUMINIU LA TRATĂRI CHIMICE CU RECIRCULAREA SOLUȚIEI REZIDUALE

Proba nr.	Concentrație H_2SO_4, %	Concentrație H_2SO_4 inițial, g/l	Concentrație H_2SO_4 final, g/l	Soluție		Turtă	
				Fe_2O_3, g/l	Al_2O_3, g/l	Fe, %	Al_2O_3, %
103 B	17,3	189	112,7	7,27	4,36	0,85	4,16
104 B	17,3	189	123,3	9,12	5,01	0,67	4,50
105 B	17,3	189	127,5	14,9	8,95	0,53	4,50
110 B	17,3	189	150,2	15,4	9,40	0,64	6,12

zare s-a modificat faza de măcinare, în sensul că măcinările s-au făcut cu soluție reziduală corectată, și nu cu apă. În felul acesta s-a executat o serie de patru tratări cu recircularea soluției reziduale, datele fiind înscrise în tabela 5.

În ceea ce privește eficacitatea solubilizării impurităților, aceasta se poate constata din analizele de fier și aluminiu din produsul finit.

Se constată că recircularea soluției reziduale este posibilă. Se observă că aciditatea finală crește la fiecare tratare. Totodată se poate vedea și scăderea eficacității solubilizării impurităților, ceea ce nu permite utilizarea soluției reziduale decît pînă la aproximativ a patra tratare acidă. Ușoarele variații care există la rezultatele finale de fier în turtă se datoresc faptului că, în timpul atacului, nu s-a menținut cu rigurozitate concentrația de 17,3%, vasul fiind deschis. Pierderile de acid după patru tratări cu recircularea soluției reziduale scad de la 70 la 47%.

3. *Calcinarea cu adaosuri de înnobilare. Deferizarea diatomitului pe cale uscată*

Urmărind același scop ca și tratările chimice pe cale umedă, aceste tratări au completat pe primele. Ele s-au realizat prin calcinarea cu adaosuri de diverși reactivi la diatomitul tratat cu acid sulfuric. Reactivii adăugați au fost: NaCl, Na_2CO_3, H_3PO_4, NaH_2PO_4 etc. Ei au fost omogenizați cu diatomitul fie în stare uscată, fie sub formă de soluție și cu diatomit uscat, pînă la atingerea umidității finale de 50% a materialului.

S-au calcinat amestecuri cu diverse procente de reactivi, la temperatura de 950—1 000°C. Rezultatele se redau în tabelele 6 și 7.

În concluzie se constată o diminuare a conținutului de fier datorită clorurii ferice formate (volatilă la 302°C) și, drept consecință, o ridicare a gradului de alb, lucru ce se poate atinge într-o oarecare măsură și printr-o tratare chimică avansată, însă cu un consum de acid sulfuric mult prea mare.

Calcinarea se utilizează în scopul obținerii unui material cu calități superioare de filtrare.

Prin calcinarea cu H_3PO_4 proba își îmbunătățește mult gradul de alb, cantitatea de fier rămînînd aceeași și după calcinare. Acest lucru se explică prin reacția de complexare a fierului cu acidul fosforic, care trece sub formă de fosfat de fier, de culoare albă.

Acidul fosforic a fost înlocuit cu succes cu soluție de fosfat monosodic, menținîndu-se același conținut de P_2O_5.

Tabela 6

CALCINĂRI CU ADAOS DE NaCl

Proba nr.	NaCl adăugat, %	Grad de alb probă inițială, %	Grad de alb probă finală, %	Fe, probă inițială, %	Fe, probă finală, %	NaCl după calcinare, %
42	5 solid	79	87	0,56	0,38	0,19
44	5 solid	79	87	0,57	0,40	0,16
59	10 solid	77	89	0,52	0,36	0,46
26	25 solid	80	87	0,61	0,20	9,25

S-au mai făcut încercări și cu alți reactivi, însă rezultatele cele mai bune au fost obținute cu NaCl și H_3PO_4 (sau NaH_2PO_4).

Din diagrama din figura 2 reiese temperatura optimă de calcinare în funcție de viteza de filtrabilitate (trecînd 100 cm^3 apă printr-un gram de diatomit). Această temperatură este de 950°C, întrucît calcinarea peste această temperatură duce la sinterizarea puternică a materialului, și deci la o măcinare avansată, și nu aduce o îmbunătățire simțitoare a vitezei de filtrabilitate (fig. 2).

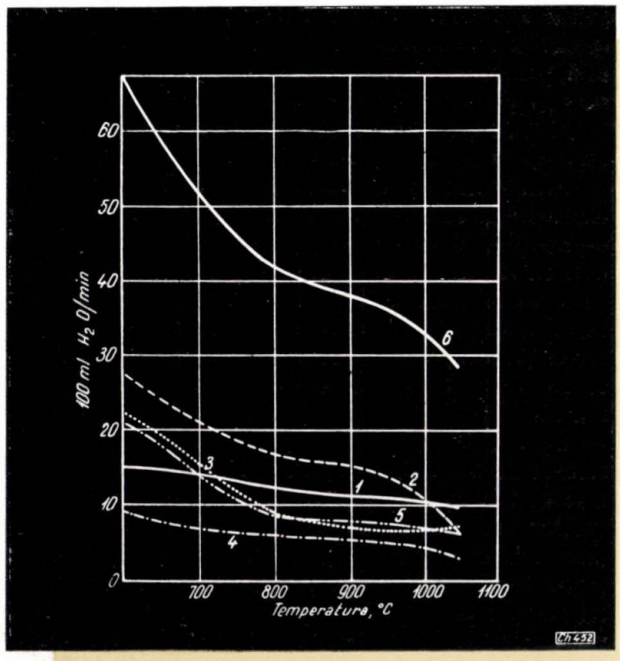
Tabela 7

CALCINĂRI CU ADAOSURI DE H_3PO_4

Proba nr.	H_3PO_4 adăugat, %	Grad de alb probă inițială, %	Grad de alb probă finală, %	Fe, probă inițială, %	Fe, probă finală, %
13	10	74	88	0,82	0,82
45	15	79	93	0,60	0,60
28	40	76	90	0,85	0,85

În concluzie, prin operația de tratare chimică se poate scădea conținutul de fier din diatomit (acesta fiind impuritatea cea mai puțin dorită, care deranjează cel mai mult), de la conținutul inițial de circa 3% Fe_2O_3 la 0,6—0,8% Fe_2O_3, lucru foarte necesar atît pentru ridicarea gradului de alb la probele folosite ca umpluturi, cît și pentru probele utilizate ca adaosuri de filtrare, unde o importanță primordială o constituie insolubilizarea fierului în soluțiile de filtrat (vin, bere, sucuri de fructe etc.).

Fig. 2. Creșterea vitezei de filtrare la diatomitul tratat chimic și calcinat cu adaosuri de înălbire, funcție de temperatura de calcinare:
1 — diatomit cu NaCl; *2* — diatomit cu H_3PO_4; *3* — diatomit cu NaH_2PO_4; *4* — diatomit cu Na_2CO_3, CaO; *5* — diatomit cu Na_2CO_3, MgO; *6* — diatomit.



4. *Tratarea la suprafață*

Utilizarea diatomitelor în diverse domenii a impus ca, pentru anumite scopuri, acestea să fie tratate la suprafață. Tratarea constă într-o acoperire totală sau parțială a particulelor cu anumite substanțe care să aducă produsului calități speciale. În studiul făcut s-a urmărit hidrofobizarea diatomitei, care este un material foarte hidrofil.

Problema care s-a ridicat în cazul hidrofobizării diatomitului a fost de a acoperi particulele ușor friabile, păstrînd în același timp cît mai mult posibil integritatea lor. Metoda utilizată la alte substanțe, aceea de frecare a materialului cu substanța hidrofobă, nu poate fi aplicată în cazul diatomitului, deoarece porozitatea, suprafața specifică și greutatea volumetrică tind spre valori dezavantajoase prin sfărîmarea materialului. În același timp, substanța hidrofobă dă particulelor un aspect lunecos, le face moi la pipăit, înlăturînd asprimea silicei, lucru foarte important pentru industria consumatoare, unde era nevoie de un consum mare de energie pentru înglobarea ingredientului, timpul de amestecare trebuind să fie mult prelungit, ceea ce avea drept consecință o strangulare a producției.

Tabela 8

GRADUL DE HIDROFOBIZARE LA DIATOMIT

Material	Săpun 60 sol. 10%, ml	$ZnSO_4$ 10%, ml	Raport săpun/sulfat	Grad de hidrofobizare, %
Diatomit brut	—	—	—	0
Diatomit tratat la suprafață	17,5	26	1:1,31	95,40
Diatomit Celite 165 S	—	—	—	96,80

Substanțele indicate în literatura de specialitate pentru tratarea la suprafață a ingredienților sînt sărurile de zinc ale acizilor grași, acizii sau aminele avînd radicalul alchilic naftenic sau aromatic. În industria cauciucului se folosește stearină sau parafină, pentru a se facilita frecarea pe valțuri a amestecurilor și pentru a favoriza vulcanizarea. Ca atare s-a urmărit acoperirea suprafeței particulelor de diatomit cu unul dintre aceste adaosuri.

Stearina sau parafina se poate adăuga sub formă dizolvată în solvenți (benzină), cu care să se amestece diatomitul, și apoi, în urma evaporării solventului, acestea să rămînă adsorbite pe suprafața particulelor de diatomit. Această prelucrare prezintă dificultăți în ceea ce privește manipularea și, mai ales, evaporarea și recuperarea solventului evaporat. Tratarea cu alchil-amine era neeconomică în cazul unor prelucrări industriale de ordinul miilor de tone de diatomit.

S-au cercetat condițiile tratării la suprafață cu stearat de zinc. Prin depunerea unui strat de stearat insolubil în apă, precipitat direct pe suprafața particulelor, se urmărește atingerea condițiilor cerute materialului și arătate anterior. Tratarea la suprafață avînd loc în mediu apos, se încadrează într-un flux tehnologic continuu. Se pot trata la suprafață atît materialul dezintegrat și, eventual, înnobilat printr-o clasare care să elimine sterilul, cît și materialul tratat chimic pentru înnobilare.

Efectul tratării la suprafață s-a cercetat prin determinarea gradului de hidrofobizare, reprezentat prin cantitatea materialului neudat de apă, exprimat în procente.

În tabela 8 se poate urmări gradul de hidrofobizare la diatomitul netratat, tratat la suprafață, precum și la o probă hidrofobizată Celite 165 S, cu care s-a făcut comparația.

Prin metoda cercetată de autori s-a pus la punct un procedeu de tratare la suprafață, care înlătură hidrofobizarea prin frecare cu substanța hidrofobă. Produsele rezultate au calități apropiate de ale produselor străine, corespunzînd mult mai bine cerințelor industriilor de cauciuc, materiale plastice, lacuri și vopsele, decît materialul nehidrofobizat.

5. *Uscarea suspensiei de diatomit în atomizor*

Unele sorturi de diatomit utilizate în anumite industrii, care cer o prelucrare specială în mediu umed (apos) și nu necesită o calcinare, sînt uscate într-un curent de aer cald. În literatura de specialitate se indică uscarea prin pulverizare, pentru obținerea materialului sub formă de praf. În cazul diatomitului, suspensia trecută printr-un uscător bazat pe principiul de mai sus se pulverizează sub formă de ceață, picăturile fine uscîndu-se în curentul de aer cald.

Aparatul utilizat este un uscător de tip Nubiloza. Pulverizarea se face pneumatic, prin împingerea suspensiei cu ajutorul aerului comprimat printr-o duză centrală. Aerul, încălzit înaintea intrării în aparat, este aspirat de un ventilator. El circulă paralel cu suspensia de uscat. Materialul uscat, pulverizat fin, este transportat pneumatic și colectat într-un ciclon. Aerul încărcat cu umiditatea eliberată de material și cu un rest de particule fine de diatomit trece pentru filtrare prin filtre-saci, cu ajutorul unui ventilator. Duza folosită a fost de tipul duzei bifluide, considerată, după date practice anterioare și după literatura de specialitate, ca fiind cea mai adecvată pentru asigurarea pulverizării foarte fine a suspensiei. Întrucît materialul uscat în felul acesta se utilizează numai pentru umpluturi, el va trebui să conțină în cea mai mare parte particule între 0 și 10 μ. Aparatul este reprezentat în figura 3.

Factorii care influențează uscarea în acest tip de aparat sînt: temperatura aerului de uscare, umiditatea atmosferei, debitul de alimentare, presiunea de pulverizare prin duză, debitul de aer etc.

Urmărind acești factori, s-a ajuns la concluzia că obținerea unui material uscat bun pentru utilizarea lui în industriile consumatoare se realizează în următoarele condiții:

— temperatura aerului de uscare: 170°C;

— debitul de alimentare: 2 l/h; raportul S:L = 1:3 în barbotină;

— presiunea de pulverizare prin duză: 1 at, la o instalație de uscare de laborator construită pentru un debit de aer de 70 m^3/h;

— volumul atomizorului: 0,45 m^3.

Umiditatea finală a materialului a fost de 2,2% pentru o umiditate atmosferică sub 50%. La o umi-

ditate atmosferică mai mare de 50%, pentru menținerea aceleiași umidități a materialului, 2%, este nevoie de o temperatură a aerului de uscare de peste 170°C.

În încercările efectuate s-a observat o ușoară aglomerare a particulelor $< 3\ \mu$, datorită uscării lor sub formă de picături mici. După uscare se constată o îmbogățire a fracțiunii granulometrice între 3 și 6 μ. Celelalte fracțiuni granulometrice rămîn la valori foarte apropiate de acelea ale fracțiunilor corespunzătoare din materia primă. Deoarece această creștere a diametrului granulelor are loc în fracțiunile pînă la 10 μ, ea nu prejudiciază cu nimic calității produsului finit, pentru industriile consumatoare respective el trebuind să cuprindă cea mai mare parte a particulelor între 0 și 10 μ (fig. 4).

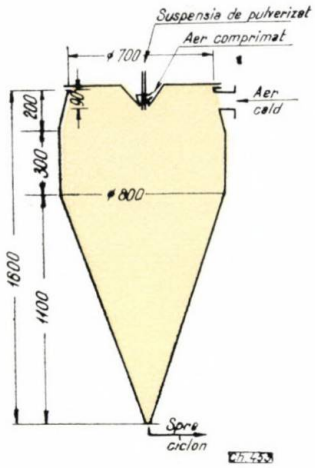


Fig. 3. Atomizor.

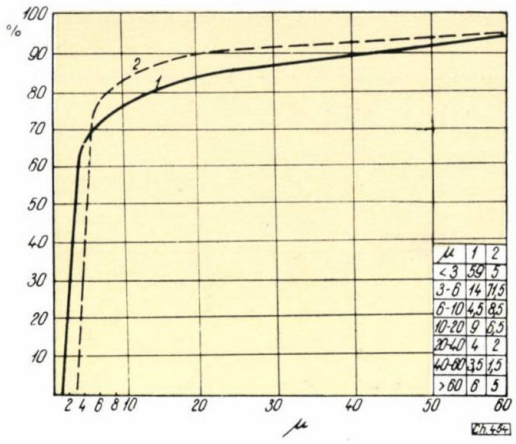


Fig. 4:
1 — curba granulometrică a materialului supus atomizării;
2 — curba granulometrică a materialului după uscarea în atomizor.

Din rezultatele obținute în instalațiile de laborator reiese că uscarea prin atomizor a diatomitelor este adecvată unei instalații industriale și devine mai economică dacă aceasta este cuplată cu o instalație de sortare cu aer.

6. *Sortarea cu aer*

S-a urmărit — la scară de laborator — sortarea materialului cu aer, în vederea obținerii unor fracțiuni cu granulații diferite, care să corespundă diverselor utilizări. S-a urmărit — în același timp — variația caracteristicilor fizice ale diferitelor fracțiuni sortate. Materialul rezultat de la măcinare cuprinde diferite fracțiuni granulometrice, care, printr-o separare cu aer, se împart în clase granulometrice pentru scopuri diferite. S-a folosit antrenarea materialului de către un curent de aer care intră într-o instalație de sortare. Datorită scăderii vitezei curentului de aer, materialul se depune în funcție de mărimea particulelor și greutatea specifică, astfel încît fracțiunile fine se vor prinde la distanțe mai mari de locul antrenării pulberii cu aerul.

Prin acest sistem s-a putut separa, la un anumit debit de aer și de material, diatomitul uscat în diverse sorturi granulometrice.

Fracțiunile separate au greutăți volumetrice mult diferite între ele, ceea ce indică o separare a diatomeelor, care sînt ușoare, de restul impurităților aglomerate în primele fracțiuni sortate. În tabela 10 sînt redate greutățile volumetrice ale diverselor fracțiuni, la cîteva încercări.

Din lucrările de laborator s-a obținut o serie de sorturi de diatomit, folosite pentru diferite utilizări industriale, și anume:

— filtrarea apei de rîu pentru a deveni potabilă;

— filtrarea vinurilor tulburi pentru a le îmbunătăți calitatea;

— filtrarea berii în aceleași scopuri;

— ca ingredient în industria prelucrătoare de cauciuc;

Tabela 9

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A DIATOMITULUI SORTAT

Numărul fracțiunii	Analiză granulometrică, %						
	$< 3\mu$	$3-6\mu$	$6-10\mu$	$10-20\mu$	$20-40\mu$	$40-60\mu$	$> 60\mu$
1	5	53	25	11	1	0,5	4,5
2	3	75	14,5	2	0,5	0,5	4,5
3	25	62	6	2,5	1	1	1,5
4	48	45	4	2,5	0,5	0,0	0

Tabela 10

GREUTĂȚILE VOLUMETRICE ALE FRACȚIUNILOR SORTATE

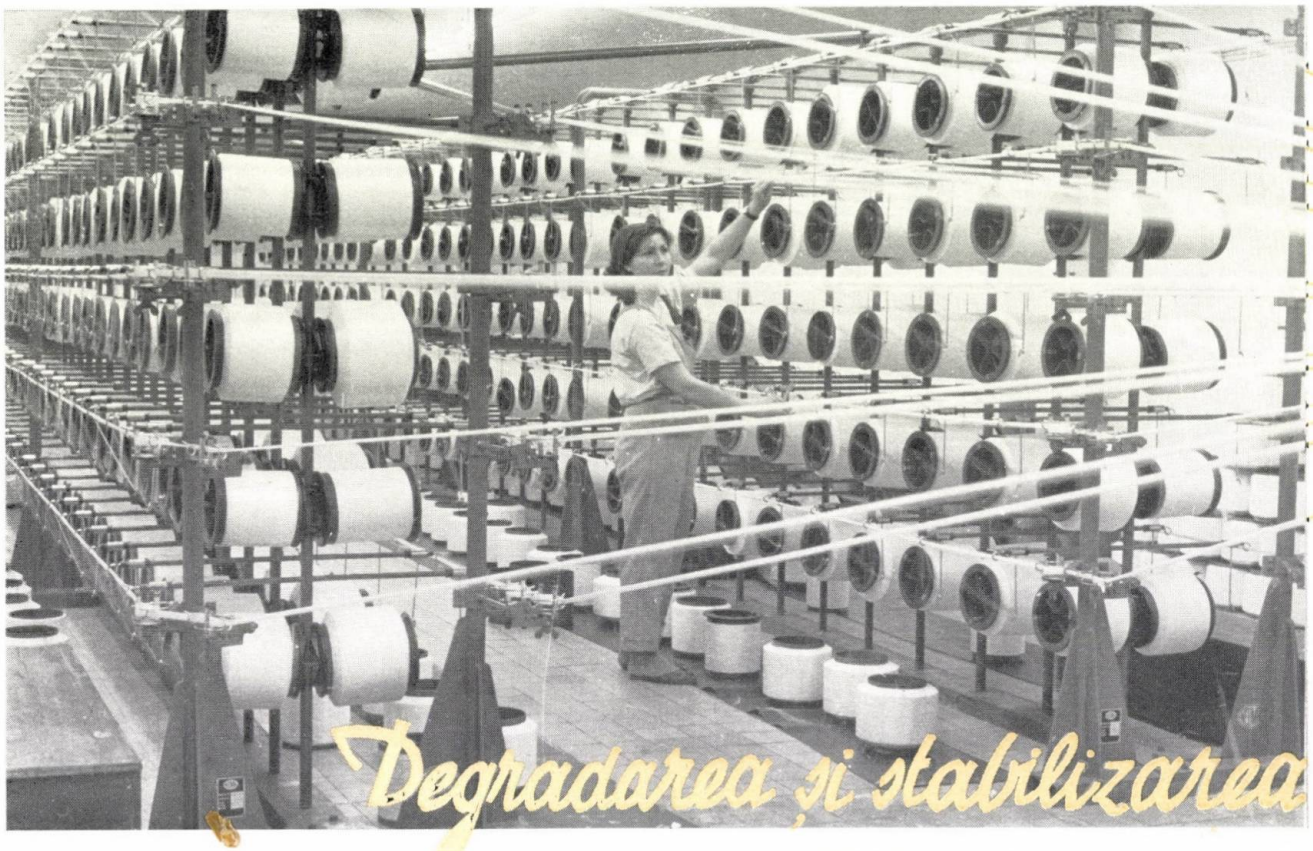
Proba \ Fracțiunea	1	2	3	4
	Greutăți volumetrice, g/l			
I	250	200	175	172
II	250	200	180	175
III	256	206	202	188
IV	250	232	194	206
V	256	235	212	172

— ca suport în industria vopselelor.

Rezultatele obținute la beneficiari au fost satisfăcătoare și justifică industrializarea zăcămintelor interne de diatomit.

Bibliografie

1. Keiner, F. Kieselgur – Gewinung, Veredlung und Anwendung, Stuttgart, 1951.
2. * * * Materiale albe de umplutură. În: Magy. Kemi. Lapja, nr, 9, sept 1958, p. 328–333.
3. Hull, O. W., Keel, H., Kenney, J., Bernard, Fr. și Garnson, W. Pămîntul de diatomee. În: Ind. a. Eng. Chem, nr. 2, febr 1953, p. 256–269.
4. Sabella, A. L'industria della farina fosile in Italia În: Ind. miner. ser. II, 9, nr. 1, ian 1958, p. 95–98.
5. Fontein, F. J. Cu privire la separarea solid-lichid. În: Eng. a Minn. Journ. nr. 8, aug. 1959, p. 101–104.
6. Mitrofanov, I. S. Încercări de preparare a minereurilor. Moscova, 1950. Traducere I.D.T.
7. Kalman, A., Ropceanu, F., Creangă, L., Zorio, N. și Budici, G. Prelucrarea diatomitelor românești și posibilitățile lor de utilizare (I). În: Rev. Chim. nr. 3, mart 1957, p. 158–162.
8. Kalman, A., Budici, G., Marcus, D., Creangă, L., Nathanson, M. și Florescu, A. Prelucrarea diatomitelor românești și posibilitățile lor de utilizare (II). Studiul calităților unor zăcăminte indigene de diatomite. În: Rev. Chim. nr. 7–8, aug 1958, p. 394–397.



Contribuții la sinteza unor derivați organostanici

Magda Panaitescu și Edith Paltin

Materialele plastice obținute prin prelucrarea clorurii de polivinil sînt stabile puțin timp.

Uneori, chiar din timpul prelucrării, încep să se coloreze, iar apoi pot deveni mai puțin flexibile și-și pierd proprietățile mecanice și electrice. Este vorba de o deteriorare a materialului prin degradarea clorurii de polivinil la lumină și căldură, prin pierderea de plastifianți sau chiar prin oxidarea plastifiantului.

Mecanismul de descompunere a polimerului este complex. O explicație satisfăcătoare a fenomenului de degradare este, uneori, complicată de impuritățile ce se găsesc în polimerul comercial. Impuritățile pot fi urme ale catalizatorului de polimerizare, de fier din timpul măcinării etc.

De asemenea, plastifianții, coloranții și ingredienții adăugați pentru prelucrare pot contribui la stabilitatea sau instabilitatea polimerului vinilic.

Polimerii vinilici pot fi supuși la:

— degradare termică și fotochimică;

— degradare oxidativă.

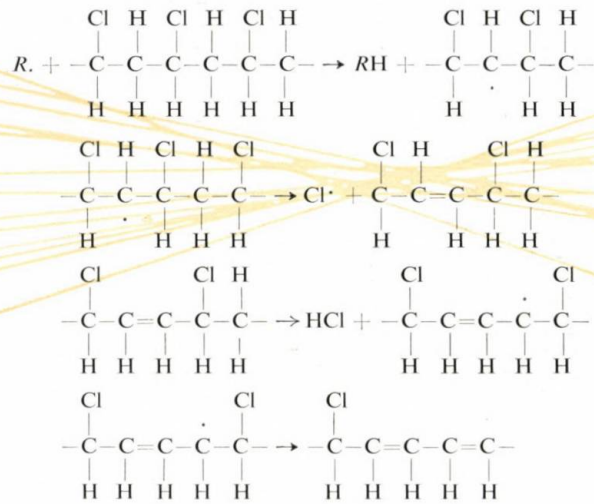
Degradarea termică

Prelucrarea polimerului vinilic necesită temperaturi ridicate, de ordinul a 130—220°C. Clorura de polivinil menținută mai mult timp la aceste temperaturi își schimbă culoarea, trecînd în galben, roșu, brun și, în final, în negru. Schimbarea culorii polimerului vinilic are loc în urma degradării acestuia sub influența căldurii.

Experimental s-a dovedit că schimbarea culorii polimerului vinilic la degradare este însoțită de o degajare de acid clorhidric. Acidul clorhidric eliberat acționează ca un catalizator în promovarea degradării polimerului. Eliminarea acidului clorhidric din molecula clorurii de polivinil duce la formarea unei structuri polienice, conjugate. Pentru schimbarea culorii polimerului vinilic, sînt suficiente prezența a 6—7 duble legături conjugate (cromofore).

Dezvoltarea sistemului de duble legături conjugate prin eliminarea acidului clorhidric are loc printr-un mecanism de radicali liberi. Radicalii

liberi necesari inițierii reacției de degradare se obțin din reziduurile de catalizatori de polimerizare rămași înglobați în polimerul vinilic. Radicalul liber format va ataca preferențial atomul de hidrogen metilenic. Mecanismul reacției de degradare, în acest caz, poate fi formulat astfel:

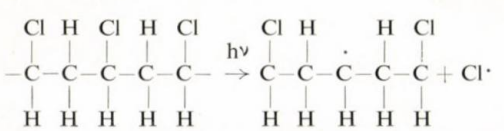


rii de polivinil

Prin dehidroclorurarea polimerului vinilic se formează duble legături conjugate și o structură cu legături intermoleculare, încrucișate, prin formarea atomilor de carbon terțiari sau cuaternari, ceea ce duce la rigidizarea macromoleculelor.

Sistemul polienic format prin dehidroclorurare este mai puțin stabil decît polimerul vinilic inițial și este capabil să se oxideze ducînd la formarea de grupe carbonil.

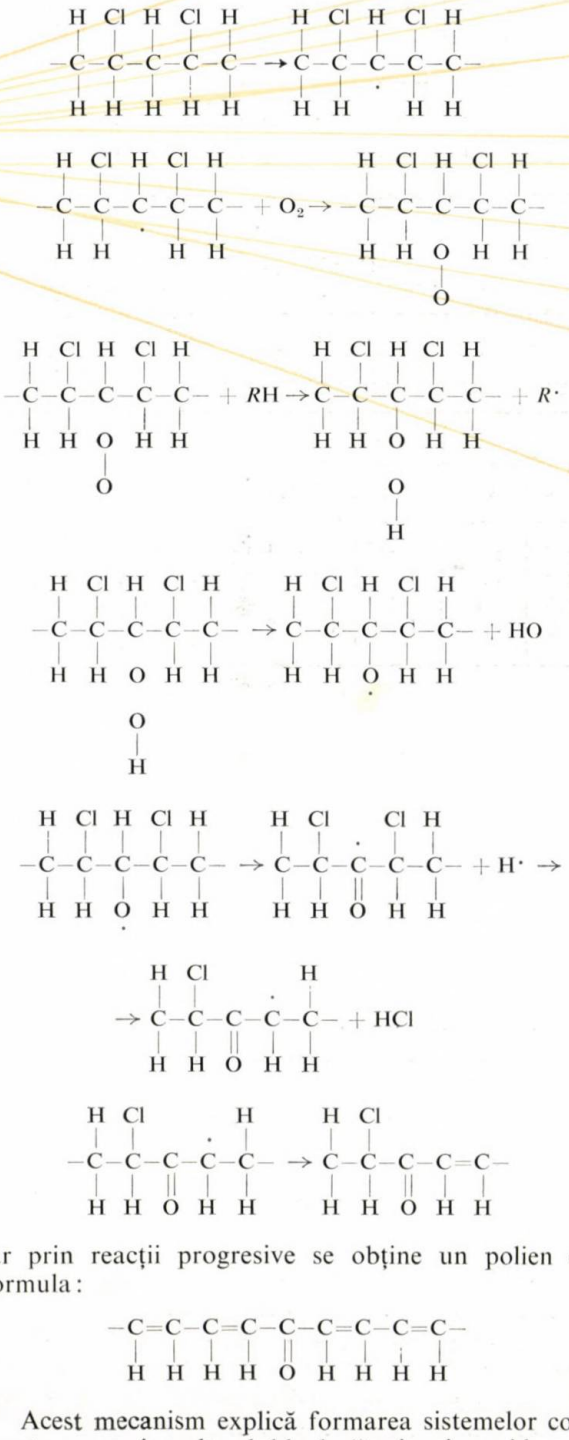
Prin expunerea clorurii de polivinil la lumina solară, se observă o degradare asemănătoare degradării termice, respectiv eliminarea de acid clorhidric și modificarea culorii. În acest caz se presupune că inițierea reacției se datorește energiei luminoase cu anumite lungimi de undă:



Faptul că degradarea produsă de lumină poate fi oprită prin îndepărtarea sursei luminoase demonstrează că această degradare nu este susținută de oxigen.

Degradarea oxidativă

Pentru explicarea fenomenului de degradare oxidativă a polimerului vinilic s-a propus tot un mecanism prin radicali liberi. Se presupune că în sistem există radicali liberi formați în urma unei acțiuni termice, luminoase, a impurităților etc:



iar prin reacții progresive se obține un polien cu formula:

Acest mecanism explică formarea sistemelor conjugate cu mai multe duble legături prin oxidare și dehidroclorurare. Formarea grupelor carbonil în sistemul polienic duce la o intensificare a culorii polimerului degradat.

În general se poate spune că formarea polienului se datorește acțiunii termice asupra polimerului

Tabela 1

INFLUENȚA GRADULUI DE DISPERSIE A SODIULUI METALIC LA ALCHILAREA STANIULUI

Solvent	Raport molar			Moli $SnCl_4$/l solvent	Forma sodiului	Compus butilic, %	Grad de alchilare
	$SnCl_4$	BuCl	Na				
Benzen	1	4	8	0,39	praf	23,5	—
Benzen	1	4	8	0,39	fir	48,0	3,62
Benzen	1	4	8	0,39	panglică	37,9	3,45
Benzen	1	4	8	0,39	bloc	—	—
Eter de petrol	1	4	8	0,39	cuburi mici	64,0	3,50
Eter de petrol	1	4	8	0,39	fir	59,2	3,52

vinilic, iar oxidarea moleculei și formarea legăturilor intermoleculare se produc în urma iradierii cu lumină ultravioletă.

Pentru împiedicarea acțiunilor produse de căldură și lumină se adaugă, la clorura de polivinil, unele substanțe auxiliare, pentru stabilizare. Aceste substanțe, denumite stabilizatori, sînt compuși chimici cu proprietatea de a întîrzia degradarea clorurii de polivinil și a copolimerilor săi.

După modul de acționare, stabilizatorii se împart în:

— stabilizatori pentru acțiunea căldurii (termici);

— stabilizatori pentru acțiunea luminii (fotochimici).

Acești stabilizatori adăugați polimerului vinilic trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

1. Stabilizatorul trebuie să accepte cu ușurință acidul clorhidric degajat în urma degradării polimerului vinilic. Prin îndepărtarea acidului clorhidric, scade viteza de descompunere a clorurii de polivinil. După acceptarea acidului clorhidric, molecula formată trebuie să rămînă pasivă.

2. Produsul format prin acceptarea acidului clorhidric trebuie să fie solubil și compatibil cu sistemul polimer — plastifiant; el nu trebuie să modifice transparența și culoarea polimerului la obținerea produselor transparente.

3. Stabilizatorul este bine să prezinte proprietăți dienofile, în scopul de a reacționa cu sistemul polienic, în vederea împiedicării colorării.

4. Stabilizatorul trebuie să se comporte ca filtru pentru radiațiile ultraviolete.

5. La produse transparente, stabilizatorul trebuie să posede o acțiune antioxidantă, în vederea inhibării reacțiilor de formare a carbonilului și a legăturilor intermoleculare.

6. Stabilizatorul nu trebuie să dea pete în prezența hidrogenului sulfurat sau a sulfurilor metalice.

Tabela 2

INFLUENȚA NATURII SOLVENTULUI ÎN REACȚIA DE ALCHILARE

Solvent	Raport molar			Moli $SnCl_4$/l solvent	Forma sodiului	Compus butilic, %	Grad de alchilare
	$SnCl_4$	BuCl	Na				
Xilen	1	4	8	0,39	topit	18,5	—
Ciclohexan	1	4	8	0,39	fir	49,8	3,70
Benzen	1	4	8	0,39	fir	51,7	3,81
Eter petrol	1	4	8	0,39	fir	55,4	3,80

7. Stabilizatorul trebuie să se disperseze ușor în polimerul vinilic.

8. Stabilizatorul trebuie să fie insolubil în apă.

9. Stabilizatorul trebuie să prezinte o stabilitate chimică față de ingredientele de compoundare (plastifianți, pigmenți, lubrifianți etc.).

10. Stabilizatorul nu trebuie să fie toxic [1].

11. Stabilizatorul nu trebuie să dea interferențe la operațiile ulterioare, ca de exemplu la imprimat, la lipire la cald etc.

Stabilizatorii utilizați pentru clorura de polivinil pot fi împărțiți în:

— săpunuri și săruri metalice;

— compuși ai staniului;

— produși organici, filtre U.V. și agenți chelatici;

— amestecuri sinergetice.

Experimental s-a constatat că unii dintre cei mai buni stabilizatori ai clorurii de polivinil cunoscuți pînă astăzi sînt stabilizatorii organostanici. Se cunosc două tipuri de stabilizatori organostanici:

— derivații de alchilstaniu;

— mercaptidele organostanice.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea stabilizatorilor organostanici

În general, prepararea compușilor organostanici comportă următoarele faze:

— prepararea derivaților tetraalchilstaniu;

— prepararea halogenurilor de dialchilstaniu;

— prepararea oxidului de dialchilstaniu;

— condensarea oxidului de dialchilstaniu cu derivați organici, ca: alcooli, acizi alifatici, compuși cu sulf etc.

a) *Prepararea tetraalchilstaniului*

Prepararea derivaților tetraalchilstaniului se poate realiza prin:

— interacțiunea aliajului staniu — sodiu cu clorura de alchil, respectiv metoda Würtz;

— metoda Grignard.

Aceste metode prezintă avantaje și dezavantaje, și anume: necesită substanțe intermediare costisitoare, ca de exemplu sodiu în metoda Würtz și magneziu în metoda Grignard, rezultă produși de reacție nevaloroși, cum sînt clorura de sodiu și clorura de magneziu, deci sînt nerecuperabili. Se obțin de asemenea derivați parțial alchilați, de forma R_3SnX, R_2SnX_2, $RSnX_3$, considerați ca produși secundari.

Tabela 3

STUDIUL RAPORTULUI MOLAR $SnCl_4$: SOLVENT

Solvent	Raport molar			Moli $SnCl_4$/l solvent	Forma sodiului	Compus butilic, %	Grad de alchilare
	$SnCl_4$	BuCl	Na				
Eter de petrol	1	4	8	0,39	cuburi mici	64,0	3,50
Eter de petrol	1	4	8	0,65	cuburi mici	64,4	3,80
Eter de petrol	1	4	8	0,75	cuburi mici	64,6	3,85

Din punct de vedere economic, metoda Würtz necesită investiții mai scăzute decît metoda Grignard, și procedeul se pretează pentru aplicarea la scară semiindustrială.

Pe baza acestor considerente s-a preferat ca în lucrările de laborator să se sintetizeze derivații tetraalchilstaniu prin metoda Würtz.

În reacția Würtz se utilizează clorura stanică ca materie primă. Experiențele s-au efectuat prin adăugarea picătură cu picătură a amestecului format din clorura stanică și clorura de butil peste sodiu metalic. Reacția s-a dovedit foarte exotermă, iar solventul adăugat a preluat o parte din căldura de reacție. Adăugarea amestecului de reacție se realizează după ce s-a ridicat temperatura la punctul de fierbere al solventului. Reacția chimică de formare a tetrabutilstaniului este:

$$SnCl_4 + 4\,BuCl + 8\,Na \rightarrow Bu_4Sn + 8\,NaCl$$

În încercările experimentale s-au studiat următorii parametri:

— dimensiunea particulelor de sodiu metalic și dispersia lui;

— influența naturii solventului;

— studiul raportului molar $SnCl_4$: solvent;

— o variație a proporției clorurii de butil, utilizată în reacție;

— variația timpului de reacție.

Rezultatele studiului acestor parametri, conform încercărilor experimentale, sînt sumar prezentate în tabelele 1, 2, 3, 4, 5.

Din rezultatele experimentale indicate se observă că:

— dimensiunea, forma și dispersia particulelor de sodiu metalic influențează reacția de alchilare a tetraclorurii de staniu. Astfel, sodiul fiind dispersat (praf) cu o capacitate prea mare de reducere duce la un randament mic în tetrabutilstaniu. Rezultate optime se obțin prin utilizarea sodiului sub formă de fir sau în cuburi mici. Diametrul optim al particulelor sub formă de cuburi este în jur de 1 mm. Sodiul sub formă de bloc nu reacționează;

— tipul de solvent influențează reacția de alchilare. Se observă în general o creștere a randamentului de tetraalchilstaniu, în funcție de descreșterea punctului de fierbere al solventului, ceea ce determină temperatura de reacție;

— excesul de solvent și clorură de butil nu influențează în mod sensibil randamentul reacției de alchilare;

— timpul de reacție optim determinat experimental a fost de 5—6 ore.

Tabela 4

STUDIUL VARIAȚIEI CANTITĂȚII MOLARE DE CLORURĂ DE BUTIL

Solvent	Raport molar			Moli $SnCl_4$/l solvent	Forma sodiului	Compus butilic, %	Grad de alchilare
	$SnCl_4$	BuCl	Na				
Eter de petrol	1	4	8	0,39	cuburi mici	55,3	3,9
Eter de petrol	1	6	8	0,39	cuburi mici	58,2	3,8

Tabela 5

INFLUENȚA TIMPULUI DE REACȚIE *

Solvent	Raport molar			Moli $SnCl_4$/l solvent	Timp de reacție, h	Forma sodiului	Compus butilic, %	Grad de alchilare
	$SnCl_4$	BuCl	Na					
Eter de petrol	1	4	8	0,39	3	cuburi mici	55,0	3,52
Eter de petrol	1	4	8	0,39	4	cuburi mici	58,0	3,50
Eter de petrol	1	4	8	0,39 0,39	5	cuburi mici	61,2	3,72
Eter de petrol	1	4	8	0,39	6	cuburi mici	64,3	3,89
Eter de petrol	1	4	8	0,39	7	cuburi mici	64,1	3,88

* În toate cazurile perioada de adăugare a amestecului de reactanți a fost aceeași, iar temperatura amestecului de reacție a fost menținută la punctul de fierbere al solventului.

b) *Prepararea halogenurilor de dialchilstaniu*

Dintre diferitele metode de preparare a halogenurilor de dialchilstaniu, ca de exemplu: halogenarea derivaților de tetraalchilstaniu, metoda Grignard sau reacția de distribuire a derivaților tetraalchilați cu clorură stanică, s-a ales ultima metodă, deoarece se aplică în mod frecvent industrial.

Reacția chimică ce are loc în procesul de redistribuire este următoarea:

$$R_4Sn + SnCl_4 \rightarrow 2\,Cl_2SnR_2.$$

În această reacție se obțin ca produși secundari toată gama de halogenuri organostanice de tipul $RSnX_3$, R_2SnX_2, R_3SnX, R_4Sn. Cu toate acestea, prin utilizarea unor rapoarte molare de reactanți convenabile, precum și a unor temperaturi și timpi de reacție optimi se pot obține randamente satisfăcătoare în produsul dorit. Halogenurile organostanice rezultate ca produse secundare au fost convertite în dihalogenuri prin reacționarea cu cantități corespunzătoare de clorură stanică.

În condițiile de lucru din laborator, s-a încălzit tetrabutilstaniul cu cantitatea necesară de clorură stanică timp de patru ore la 240°C. Prin rectificarea amestecului de reacție rezultat, s-a obținut clorura de dibutilstaniu cu punct de topire de 37—38°C.

c) *Prepararea oxidului de dialchilstaniu*

Intermediarii utilizați la prepararea sărurilor sau a mercaptidelor de staniu sînt oxizii organostanici. Sinteza acestor produși se realizează prin tratarea halogenurilor organostanice cu soluții alcaline apoase, conform ecuației:

$$R_2SnX_2 + 2\,NaOH \rightarrow R_2SnO + 2\,NaX + H_2O$$

În laborator, oxidul de dibutilstaniu s-a obținut prin agitarea unei soluții eterice de clorură de dibutilstaniu cu o soluție apoasă de hidroxid de potasiu. Oxidul de staniu s-a obținut ca o substanță solidă, incoloră, ce se descompune la încălzire fără să se topească în prealabil. Randamentele în produs au fost practic cantitative.

d) *Prepararea compușilor organostanici*

1. Derivații de alchilstaniu utilizați cel mai mult ca stabilizatori pentru clorura de polivinil sînt:

— dilauratul de dibutilstaniu $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$;
— maleatul de dibutilstaniu $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOO)$.

Aceste săruri organostanice se prepară printr-o reacție de condensare. Pentru aceasta, oxidul de dibutilstaniu se adaugă treptat la o soluție formată prin dizolvarea acidului lauric sau anhidridei maleice în toluen. Adăugarea oxidului se realizează astfel încît în tot timpul reacției soluția să rămînă clară și omogenă. Amestecul obținut se încălzește la 110°C, pentru desăvîrșirea reacției. În final se îndepărtează toluenul la un vid de 100 mm col. Hg și se obține lauratul de dibutilstaniu, care este un produs lichid, respectiv maleatul de dibutilstaniu, sub forma unui praf alb.

2. Mercaptidele organostanice sînt compuși ai staniului ce conțin sulf și corespund formulei generale $RnSn(SR')_{4-n}$.

Mercaptidele organostanice se prepară prin tratarea oxidului sau a clorurilor organostanice cu compuși mercapto de tipul mercapto-alcool sau mercapto-acid.

În lucrările de laborator s-au folosit aceleași metode ca la prepararea derivaților organostanici.

Concluzii

Produșii organostanici fac parte dintre stabilizatorii ce au dat cele mai bune rezultate pînă în prezent în stabilizarea termică, și unii derivați chiar pentru stabilizarea la lumină.

Evaluați în prelucrarea clorurii de polivinil, s-au comportat deosebit de bine, deoarece prezintă următoarele însușiri:

— conferă polimerului o foarte bună transparență;
— prezintă o compatibilitate remarcabilă cu produșii vinilici, nu exudează nici ei, nici complecșii formați;
— se pretează atît la stabilizarea polimerilor plastifiați, cît și a clorurii de polivinil dur;
— nu pătează în prezența hidrogenului sulfurat sau a sulfurilor metalice.

Deși au prezentat aceste rezultate la prelucrare, utilizarea lor este limitată pe plan mondial, și numai pentru scopuri speciale, deoarece:

— au o tehnologie de fabricație greoaie și periculoasă;
— au un preț de cost ridicat;
— sînt relativ toxici.

Cercetările vor continua pe linia înlocuirii lor totale sau parțiale cu stabilizatori corespunzători acestor proprietăți.

Bibliografie

1. Smith, H. V. În: Plastics, nr. 9, iul 1952, p. 264.
2. Fox, V. W., Hendrick, J. I. și Ratt, H. I. În: Ind. Eng. Chem., **41**, 1949, p. 1 771.
3. Fuchsman. În: SPE Journal **15**, 2, febr 1959, p. 214.
4. Fuchsman. În: SPE Journal, **15**, 9, sept 1959, p. 787.
5. Neiman, M. B., Kuzminski, A. S. și Anghert, L. G. În: Hesnik Akademii Nauk, S.S.S.R., **11**, 1960, p. 36.
6. Nesmeyanov, A. N., Borisov, A. E. și Vilkevskaia, V. D. În: Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Him. Nauk, 1949, p. 578; C. A. **44**, 3881.
7. Zahharkin. În: Dokladî Akad. Nauk S.S.S.R., **116**, p. 236.
8. Cramer, C. R. Tin and its uses **46**, 1959, p. 10.
9. Inghan, K., Rosenberg, S. D. și Gillman, H. În: Chem. Rev. nr. 10. oct 1960, p. 459.
10. Toporova, E. și Saikina, M. K. În: Sbornik Statii Obșcei Himii Akad. Nauk S.S.S.R., nr. 1, ian 1953, p. 210.
11. Mamikin, Z. M. În: J. Obșcei Himii S.S.S.R. **11**, p. 386, 1941; C.A. **35**, 5854.
12. Kotton, M. M. În: J. Obșcei Himii S.S.S.R., nr. 2, febr 1932, p. 345; C.A. **27**, 275.
13. Horun, S. În: Rev. Chim. **12**, nr. 10, oct 1961, p. 575.

Combinatul chimic Tîrnăveni — Cuptorul de carbid.

Considerații asupra proprietăților de descompunere a acetilenei

C. Craiu

Folosirea acetilenei ca materie primă în tehnologia chimică a îmbogățit într-un timp relativ scurt chimia organică cu o serie de produse valoroase.

Acetilena permite fabricarea pe scară industrială a hidrocarburilor clorurate, cum sînt clorura de vinil, clorbutadiena, tetracloretanul (din care se poate obține ușor tricloretenă), obținerea acetaldehidei pentru anhidrida acetică, acid acetic, acetat de vinil, alcool polivinilic, precum și sinteza acrilonitrililor pentru fibre orlon etc.

Din aceste produse de bază ușor accesibile în tehnologia chimică modernă s-a creat o serie de homologi importanți.

Experiența căpătată în folosirea instalațiilor cu acetilenă sub presiune, întrebuințarea anumitor catalizatori în condiții de reacție relativ ușoare din punct de vedere chimic au permis realizarea de noi reacții chimice importante ale acetilenei.

La fabricarea acetilenei prin sinteză directă din elemente:

$$2C + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 \quad \Delta H^0_{298} = +54{,}9 \text{ kcal/mol.} \qquad [1]$$

Energia liberă de formare în stare standard este:

$$\Delta G = 53\,350 - 12{,}7\,T \qquad [1]$$

În condiții normale de temperatură, energia liberă de formare a acetilenei din elemente este pozitivă pînă la $T = 4\,200°K$, cînd $\Delta G = 0$. În concluzie echilibrul reacției de formare a acetilenei este deplasat spre dreapta numai la temperaturi peste 3 000°C. Din cauza energiei libere, pozitivă la temperatură joasă, acetilena este stabilă, numai datorită legăturilor din molecula sa.

Industrial, acetilena se obține prin hidratarea carburii de calciu sau prin cracarea metanului în diferite procedee, cele mai interesante fiind procedeul cu arc electric, oxidarea parțială și descompunerea termică. Reacția de formare a acetilenei din gaz metan este:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \quad \Delta H^0_{298} = +95{,}5 \text{ kcal/mol.} \qquad [1]$$

Condițiile termodinamice ale acestei reacții se pot calcula scăzînd ecuația energiei de formare a metanului din ecuația similară a acetilenei:

$$\Delta G = (53\,350 - 12{,}7\,T) - 2(-21\,490 + 26{,}01\,T) = 96\,290 - 64{,}9\,T \; [1]$$

Din această ecuație rezultă că energia liberă devine negativă la temperatura de 1 408°K sau 1 215°C. La această temperatură sistemul cel mai stabil este $2C + H_2$. Viteza de reacție dintre gazele de la cracare la temperaturi de 1 500°C fiind mare tinde să descompună acetilena repede în elementele componente. Din acest motiv gazul metan este expus un timp cît mai scurt la temperatura de cracare de 1 500°C, iar la ieșirea din zona de reacție gazele se răcesc brusc pînă la temperatura normală, cînd acetilena nu se mai descompune, datorită energiei legăturilor din moleculă [1].

Tabela 1

Temperatura, °C	Greutatea specifică la presiunea de 760 mm col. Hg, kg/m³
−20	1,263
−15	1,239
−10	1,215
− 5	1,193
0	1,171
+ 5	1,150
+10	1,131
+15	1,110
+20	1,091
+25	1,073
+30	1,055
+35	1,039
+40	1,022

Tabela 3

Temperatura, °C	Solubilitatea, volume C_2H_2 la un volum apă
0	1,73
5	1,49
10	1,31
15	1,15
20	1,03
25	0,93
30	0,84
40	0,65
50	0,50
60	0,37
70	0,25
80	0,15
90	0,05

Ușoara descompunere a acetilenei și reacțiile energice ale acestui produs au îngreuiat cercetările în acest domeniu. O dată cu dezvoltarea tehnicii moderne și cu cunoașterea amănunțită a comportării acetilenei în diferite condiții de lucru, experimentările pe bază de acetilenă sub presiune au început să devină o preocupare din ce în ce mai mare, dînd un nou avînt chimiei acetilenei.

Acetilena pură la temperatura obișnuită este un gaz ce se poate descompune ușor prin inițiere. Acetilena tehnică obținută prin hidratarea carburii de calciu conține o serie de impurități provenite din materiile prime — cărbunele și varul de la fabricarea carburii de calciu. În procente foarte mici aceste impurități dau la hidratarea carburii de calciu tehnică: NH_3, PH_3, AsH_3, $S(CH{=}CH_2)_2$, vinilacetilenă, diacetilenă și alți compuși, care imprimă acetilenei rezultate un miros specific pătrunzător. Cele mai periculoase impurități din acetilenă sînt: vinilacetilena și mai ales diacetilena, produse extrem de instabile ce dau naștere la detonații.

Greutatea specifică a acetilenei la 20°C și 760 mm col. Hg este de 1,091 kg/m³. Variația greutății specifice a acetilenei în funcție de temperatură este dată în tabela 1 [4].

Căldura specifică a acetilenei între 0 și 1 800°C este:

$$C_p = 8{,}28 + 0{,}010236\,T - 3{,}156.10^{-6}.\ T^2 \text{ cal/mol.}$$
$$C_{p25^\circ} = 10{,}50 \text{ cal/mol.} \qquad [2]$$

Temperatura critică a acetilenei este de +35,9°C, iar presiunea critică este de 61,6 at.

Solubilitatea acetilenei în cîteva lichide la 15°C și 760 mm col.Hg este dată în tabela 2 [4].

Tabela 2

Nr.	Solventul	Solubilitatea, volume C_2H_2 la un volum solvent
1	Apă	1,15
2	Benzen	4,0
3	Benzină	5,7
4	Acetat de metil	14,8
5	Acetonă	23,0

Solubilitatea acetilenei în apă, funcție de temperatură, este dată în tabela 3 pentru presiunea de 760 mm col.Hg [4].

Solubilitatea acetilenei în acetonă, funcție de temperatură, la presiunea normală este dată în tabela 4 [4].

În contact cu apa, acetilena poate forma un hidrat cristalizat, de culoare albă, cu aspectul zăpezii sau

Tabela 4

Temperatura, °C	Solubilitatea, volume C_2H_2 într-un volum de acetonă
−20	52
−15	47
−10	42
− 5	37
0	33
+ 5	29
+10	26
+15	23
+20	20
+25	18
+30	16
+35	14,5
+40	13

al gheții. Formula acestui hidrat este $C_2H_2 \cdot 6H_2O$ și se formează de obicei la interfața fazei apoase în contact cu acetilena. Formarea și stabilitatea acestui produs sînt funcție de temperatură și presiune. Raportul acestor factori se văd în diagrama figurii 1.

Din diagramă reiese că în instalațiile de acetilenă formarea hidratului este posibilă în conductele cu presiune înaltă, peste 5,5 ata și 2,2°C. El poate fi descompus prin reducerea corespunzătoare a presiunii, respectiv prin ridicarea temperaturii. Temperatura peste care nu poate rezista la nici o presiune este +16°C. Înghețarea conductelor cu acetilenă umedă la temperaturi peste 0°C se poate explica numai în acest mod. Se cunosc cazuri în care hidratul acetilenei se depune pe pereții interiori ai conductelor micșorînd drumul de trecere a gazului pînă la obturare.

Căldura de formare a acetilenei din elemente este +54 kcal/mol și se degajă la descompunerea sa, mărind presiunea produselor rezultate de 10—12 ori

[4, 3], ceea ce impune ca la dimensionarea instalațiilor de acetilenă să se țină seama de acest lucru.

În anumite condiții de presiune, de temperatură și alți factori, acetilena se descompune ușor putînd căpăta un caracter de explozie și chiar de detonație. Vitezele de descompunere sînt de ordinul a cm/s, la explozie de cîțiva m/s, cu mărirea presiunii de 10—12 ori, iar la detonații viteza poate atinge 1 800—3 000 m/s, în care caz presiunea se poate ridica local la 350—600 ata, extinzîndu-se în întreaga masă de gaz.

Dacă temperatura acetilenei tehnice depășește 550°C și se află sub presiuni mai mari de 1,5 ata, este posibilă descompunerea cu explozie a întregii mase de acetilenă.

Încercările de descompunere a acetilenei în amestec cu alte gaze au o importanță deosebită pentru tehnologiile de obținere a acetilenei din carbid sau din gaz metan prin cracare termică.

La dizolvarea acetilenei, moleculele ei sînt separate de moleculele solventului. În acest caz capacitatea de descompunere a acetilenei se micșorează, iar presiunea-limită peste care are loc explozia crește foarte mult. Astfel, acetilena cu vapori de apă în raport

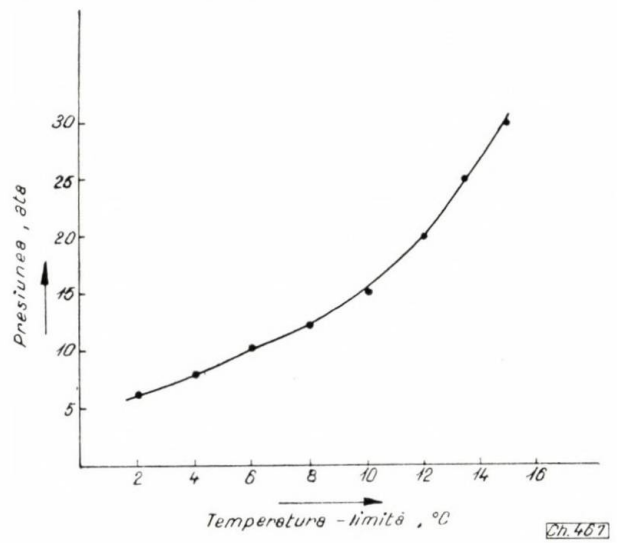


Fig. 1.

1,15 : 1 în volume acetilenă-apă, în general, nu explodează. În cazul dizolvării în acetonă, acetilena nu explodează la presiuni mai mici de 10 ata.

În prezența anumitor catalizatori explozia acetilenei poate avea loc și la temperaturi mai mici de 550°C. Oxizii metalici, precum și alte substanțe ce se întîlnesc în fabricarea și utilizarea acetilenei, avînd totodată o putere de adsorbție, deci de concentrare locală a moleculelor de acetilenă, duc la o coborîre a temperaturii-limită peste care este posibilă descompunerea prin explozie a acetilenei. În tabela 5 sînt date temperaturile minime la care este posibilă descompunerea prin explozie a acetilenei în prezența unor substanțe la presiunea de 4 ata [4].

Amestecurile de acetilenă cu acele gaze care intră în reacție cu ea au o capacitate mărită de descompunere. Astfel, în amestec cu clorul acetilena explodează numai sub acțiunea luminii, iar în amestec cu oxigenul în proporții-limită de 2,3—93%, acetilena explodează la presiunea atmosferică și la temperaturi peste 300°C. Cele mai periculoase amestecuri cu oxigenul sînt cu 30% C_2H_2. Amestecurile de acetilenă-aer în limitele 2,3—81% C_2H_2 sînt explozive la presiunea normală, cele mai periculoase fiind amestecurile cu 7 și 13%

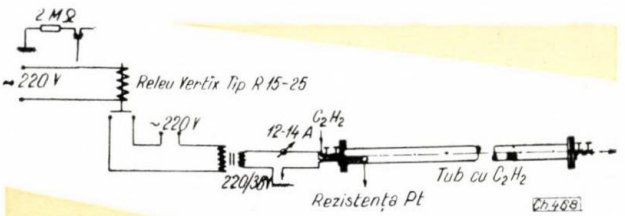


Fig. 2.

acetilenă. În literatura de specialitate [4] se precizează că, la aprinderea amestecurilor de acetilenă-aer, presiunea maximă a exploziei depășește de 11—13 ori presiunea absolută inițială. La amestecurile cu oxigen presiunea exploziei este mult mai mare, iar dacă recipientul sau conducta, în care se află amestecurile amintite la cald, are o lungime considerabilă, se poate produce ușor detonația, temperatura atingînd valori de 2 500—3 000°C.

Varietatea condițiilor în care se produce descompunerea prin explozie a acetilenei se explică în parte prin faptul că, la ridicarea temperaturii, descompunerea este precedată de polimerizări pînă la benzen, stiren etc., la temperaturi de peste 400°C [4]. În prezența oxizilor metalici sau a altor catalizatori, polimerizarea acetilenei poate începe la temperaturi de 250—300°C; produșii rezultați au energia potențială mai mică decît a acetilenei, deci sînt mai stabili. Degajarea de căldură contribuie la continuarea polimerizării, dezvoltă și accelerează procesul respectiv. În cele din urmă, la temperaturi peste 500°C poate avea loc descompunerea prin explozie a acetilenei, care încă n-a fost polimerizată. Dacă energia polimerizării acetilenei poate să fie preluată, atunci descompunerea prin explozie a acetilenei poate să fie evitată, și reacția se limitează la polimerizare.

La temperaturi sub 500°C și sub 2 ata, în absența catalizatorilor și a concentrațiilor de aer cu pericol de explozie, nu poate avea loc descompunerea acetilenei (în generatoare de acetilenă din carbid).

Impuritățile din acetilena tehnică nu exercită o influență evidentă asupra proceselor de descompunere

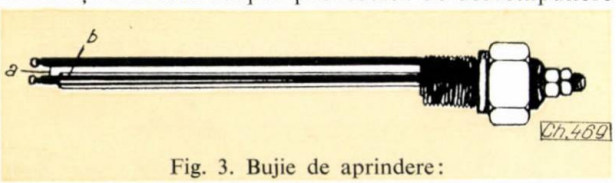


Fig. 3. Bujie de aprindere:
a — rezistență din platină; *b* — conductor în tub de sticlă.

sau de polimerizare, ele pot însă iniția aprinderea la contactul cu aerul (diacetilenă, PH_3).

Acetilena reacționează relativ ușor cu soluțiile apoase ale sărurilor de Cu, Ag, Hg, formînd acetiluri cu proprietăți explozive. Acetilurile de Cu, Ag sau Hg se pot forma la contactul îndelungat al acetilenei

cu aceste metale. Ele provoacă explozii pe instalațiile cu acetilenă. Datorită acestor considerente se evită armăturile sau lipiturile cu Cu, Ag sau contactul îndelungat al acetilenei în manometrele cu coloană de mercur.

Încercări deosebit de valoroase au făcut W. Reppe și alții în instalații amenajate special, pentru a determina condițiile de descompunere a acetilenei prin explozie sau detonație. Instalația este arătată în figura 2.

Instalația utilizată se compune dintr-un tub de oțel cu lungimea de 1 m, diametrul de 30 mm, cu un volum de 4,6 l, sau dintr-un tub cu același diametru și lungimi pînă la 30 m, sau cu diametrul de 120 mm, la volume de 62,2 l. Pentru alte experimentări, s-au folosit tuburi lungi pînă la 30 m și cu diametrul cuprins între 10 și 300 mm. Aceste tuburi de explozie pot fi încălzite din exterior. Pregătirea lor la umplerea

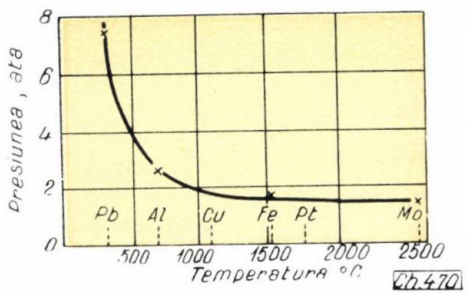


Fig. 4. Presiunea-limită de aprindere a C_2H_2 în funcție de temperatura de topire a sîrmei de aprindere.

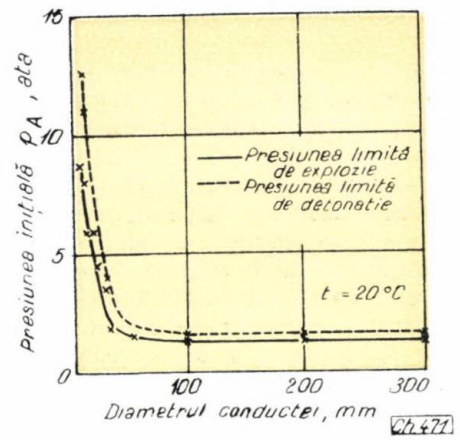


Fig. 5. Presiunea-limită de aprindere și presiunea-limită de detonație a C_2H_2 în funcție de diametrul conductei (lungime 30 m).

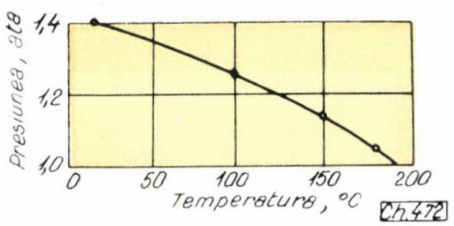


Fig. 6. Presiunea-limită de aprindere a C_2H_2 dependentă de temperatură.

cu acetilenă sau cu amestecul respectiv se face prin purjări repetate. La unul din capetele tubului se montează aprinderea, iar la celălalt capăt — dispozitivul de măsurare a presiunii. Aprinderea acetilenei sau a amestecului respectiv s-a făcut cu o bujie (fig. 3), care are o rezistență din fir de platină cu diametrul de 0,3 mm și lungimea de 10 mm. Pentru un timp scurt de inițiere (0,1—0,15 s) a descompunerii acetilenei pure sau în amestec în condițiile de experimentare se aplică firului de platină un curent de 12—14 A, la 36 V, care duce la topirea rezistenței, așa cum se vede în figura 2. Acest tip de inițiere s-a folosit la toate experiențele făcute [3].

Din cercetările efectuate rezultă presiunea-limită de aprindere a acetilenei pure în funcție de temperatură (fig. 4) [3].

Din diagrama din figura 4 reiese că acetilena pură la 7 ata poate să fie aprinsă la 327°C. Tot din diagramă rezultă că sub 1,7 ata, temperatura corespunzătoare aprinderii platinei fiind de 1 773°C, iar a molibdenului de 2 622°C, nu mai este posibilă descompunerea spontană a acetilenei pure.

În diagrama din figura 5 sînt date curbele presiunii-limită de descompunere a acetilenei în funcție de diametrul conductelor sub presiunea-limită la care explozia trece în detonație, în cazul conductelor lungi (30 m). Din figura 5 rezultă că, peste anumite dimensiuni, o mărire a diametrului sau a lungimii tubului nu mai exercită o influență măsurabilă asupra descompunerii acetilenei pure. Presiunea-limită de aprindere depinde îndeosebi de temperatura acetilenei. Cu cît temperatura este mai mare cu atît presiunea-limită la care este posibilă descompunerea este mai mică (fig. 6).

De asemenea s-a studiat influența anumitor catalizatori la sinteza unor produși din acetilenă. De exemplu, aceea a catalizatorului de acetilură de Cu pe silicagel. Diagramele de descompunere a amestecului cu și fără acetilură sînt date în figurile 7 și 8.

Încercările cu amestec de acetilenă-gaz au o deosebită importanță pentru tehnologia acetilenei. În acest sens, diagrama din figura 9 arată presiunea-limită de aprindere a acetilenei în amestec cu vapori de apă, în funcție de temperatură. Din diagramă (fig. 9) rezultă că la 50°C un amestec cu 90% C_2H_2 poate fi adus la explozie la 1,8 ata, în timp ce la 100°C, cînd tensiunea vaporilor de apă este de 1 ata, la un conținut de 60% C_2H_2, sînt necesare circa 2,8 ata. Creșterea rapidă a curbei presiunii-limită este un efect de diluție. Presiunea parțială p'_A a acetilenei scade cu creșterea temperaturii.

Influența amestecurilor de acetilenă cu hidrogen, azot, gaz metan, etilenă și oxid de carbon asupra pre-

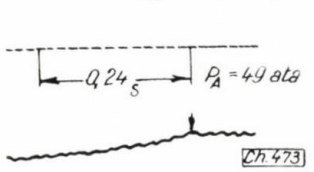


Fig. 7. Înregistrarea presiunii descompunerii C_2H_2 (100°C; $p_A = 6$ ata; $p_{max} = 49$ ata, în 0,24 s).

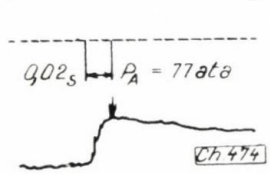


Fig. 8. Înregistrarea presiunii cu contact de Cu_2C_2 pe gel de silice (30°C; $p_A = 6$ ata; $p_{max} = 77$ ata, în 0,02 s).

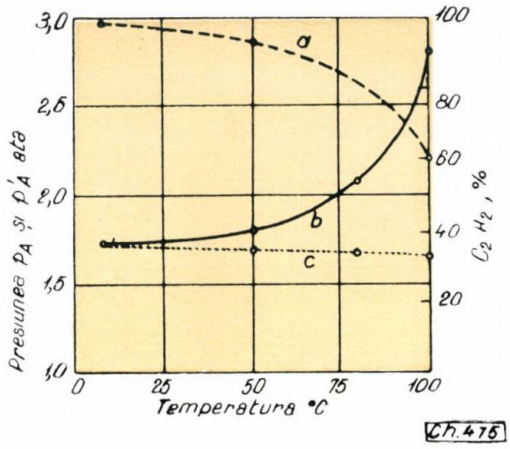


Fig. 9. Presiunea-limită de aprindere a unui amestec de $C_2H_2-H_2O$ vapori în funcție de temperatură:
a — conținut de C_2H_2 în amestec; *b* — presiunea-limită de aprindere p_A; *c* — presiunea parțială a C_2H_2.

siunii-limită de aprindere este reprezentată în diagramele din figurile 10, 11, 12, 13 și 14.

Pentru comparație, în figura 15 sînt redate presiunile-limită de descompunere a diferitelor amestecuri de acetilenă cu gaz la 15°C.

Astfel, pentru o presiune a amestecului de 10 ata la 15°C presiunea-limită de descompunere se situează la circa 32% acetilenă cu hidrogen, la 50% acetilenă cu azot, la 49% acetilenă cu oxid de carbon, la 46% acetilenă cu etilenă și la 58% acetilenă cu gaz metan.

Din tabela 6 reiese dependența presiunii-limită de descompunere a amestecului $C_2H_2-N_2$ funcție de proporția amestecului.

Presiunile maxime care apar la descompunerea amestecurilor, raportate la presiunea inițială, se situează în mod normal mult mai jos decît la temperatura acetilenei pure.

În tabela 7 este dată presiunea maximă pentru amestecurile $C_2H_2-N_2$ pentru o presiune inițială de 6 ata. De exemplu, la un conținut de 48% azot în amestec, presiunea maximă atinge 43 ata, iar la 49% azot explozia nu mai are loc.

Din cercetările făcute în acest domeniu, și anume la procedeul de obținere a esterului acrilic din acetilenă, oxid de carbon și alcool, au rezultat următoarele concluzii: pentru un amestec de gaz în raport

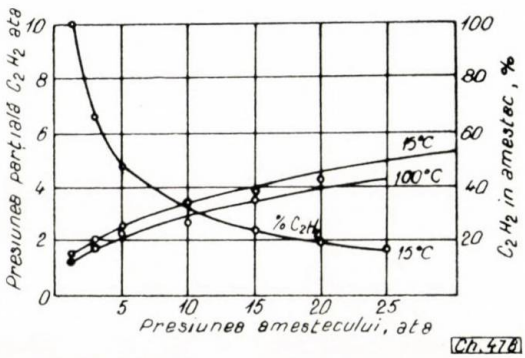


Fig. 10. Presiunea-limită de aprindere a unui amestec de $C_2H_2-H_2$ în funcție de presiunea inițială.

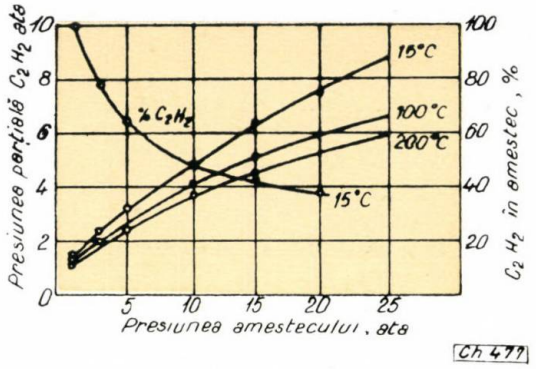


Fig. 11. Presiunea-limită de aprindere a unui amestec de $C_2H_2-N_2$ în funcție de presiunea inițială.

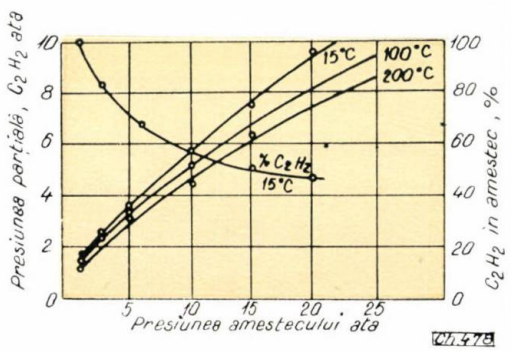


Fig. 12. Presiunea-limită de aprindere a unui amestec de $C_2H_2-CH_4$ în funcție de presiunea inițială.

de 50% cu 5 ata, în general, nu este posibilă o aprindere. De asemenea, la o presiune inițială de 30 ata, presiunea finală este de 10 ori mai mare, așa cum se vede în figura 16.

Din diagramele prezentate pentru diferite amestecuri de gaze rezultă că adaosurile de gaz inert în proporții mici nu influențează practic descompunerea. În proporții mari o influențează negativ, prelungind timpul de inițiere și reducînd presiunea maximă.

În concluzie, proprietățile explozive ale acetilenei nu se pot înlătura; ele se bazează pe constituția chimică a acesteia. Totuși, măsurile de securitate în instalațiile cu acetilenă trebuie să prevadă mijloace tehnice

Tabela 5

TEMPERATURA MINIMĂ LA CARE ESTE POSIBILĂ DESCOMPUNEREA CU EXPLOZIE A C_2H_2 ÎN PREZENȚA A DIFERITE SUBSTANȚE

Substanța	Temperatura minimă, °C
CaC	500
Al_2O_3	490
Șpan de Cu	460
Cărbune activat	400
(hidroxid de fier)	280—300
Fe_2O_3	280
CuO sau Cu_2O	240

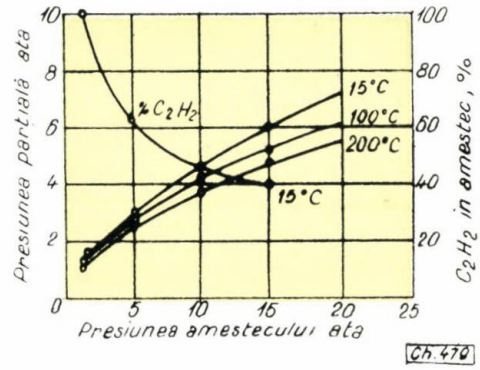


Fig. 13. Presiunea-limită de aprindere a unui amestec de C_2H_2—C_2H_4 în funcție de presiunea inițială.

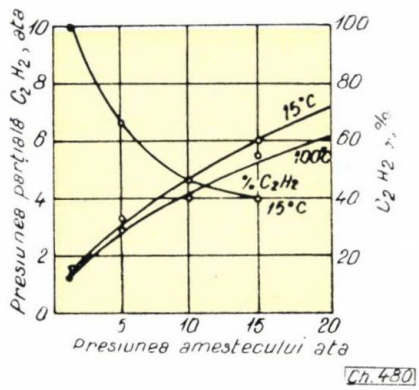


Fig. 14. Presiunea-limită de aprindere a unui amestec de C_2H_2—CO în funcție de presiunea inițială.

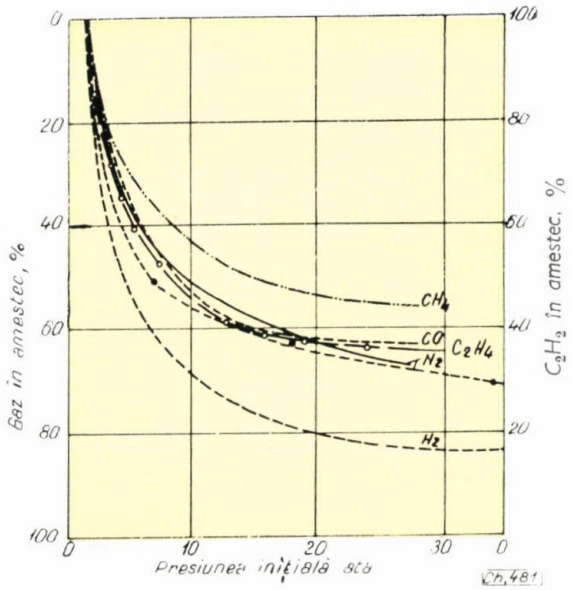


Fig. 15. Presiunea-limită de descompunere în funcție de proporția de amestec C_2H_2—substanță.

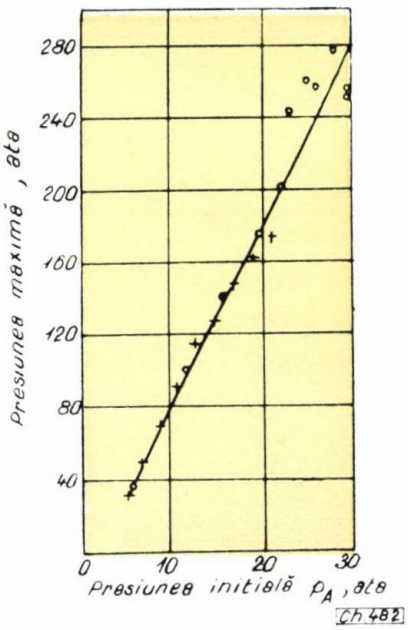


Fig. 16. Presiunea maximă în funcție de presiunea inițială la un amestec de C_2H_2—CO 50: 50; t = 15°C (două serii de măsurători independente).

Tabela 6

Încercarea, nr.	Acetilenă: azot t = 15°C	Presiunea-limită de aprindere	Timpul de inducție, s	Presiunea maximă, ata
38	50: 50	7	0,4	82
51	40: 60	18	0,4	282
54	30: 70	34	1,4	334 (?)
58	20: 80	48	1,4	268

Tabela 7

N_2, %	Presiunea maximă, p_{max}, ata	Presiunea parțială a acetilenei, p_A, ata
0	62	6
10	61	5,4
20	58	4,8
30	53	4,2
47	49	3,18
48	43	3,12
49	fără explozii	3,06

de așa natură ca acestea să se desfășoare fără accidente. În toate împrejurările trebuie să se excludă prin mijloace potrivite și eficiente degenerarea exploziilor în detonații care pot aduce pagube însemnate în industria chimică.

Bibliografie

1. N e n i ț e s c u, C. D. Tratat de chimie organică, I și II, Editura tehnică, București, 1956.
2. * * * Manualul inginerului chimist, II, Editura tehnică, București, 1952.
3. R e p p e, W. Chemie und Tehnik der Acetylen-Druck-Reaktionen, 1952.
4. * * * Obșciaia instrukția proizvodstvu aţetilena, Moscova—Leningrad, 1952.
5. V i n t u, V. Elemente de tehnologie chimică organică, Editura tehnică, București, 1954.

Spectrometrie de masă

D. Săndulescu, A. Haneş şi R. Bulăceanu

Utilizată pe scară largă, atît în domeniul chimiei aplicate şi în tehnică, cît şi în cercetarea chimică fundamentală, spectroscopia de masă constituie una dintre cele mai valoroase confirmări ale largilor posibilităţi pe care le oferă aplicarea principiilor şi măsurătorilor fizice la studiul fenomenelor chimice.

Numărul relativ mare de lucrări cum şi dezvoltarea şi perfecţionarea continuă a aparaturii pentru spectroscopia de masă arată interesul deosebit care se acordă metodei şi locul important pe care ea îl ocupă în cadrul celorlalte metode de analiză fizico-chimică.

Printre aparatele de analiză instrumentală folosite în chimia analitică modernă, spectrometrul de masă este poate analizorul cel mai apropiat de cel universal, deoarece el nu este practic limitat la un component specific al amestecului şi poate analiza fără dificultăţi probe cu componenţi de concentraţii foarte diferite.

Totodată, spectroscopia de masă este o metodă cu o acţiune analitică rapidă şi care prezintă o deosebită specificitate, întrucît, în condiţii de lucru riguros constante, spectrele de masă ale substanţelor sînt absolut caracteristice, indiferent de aparatul cu care s-a lucrat.

Datorită acestor însuşiri, spectroscopia de masă constituie astăzi o metodă intrată în practica curentă a analizelor fizico-chimice şi cu largi posibilităţi de aplicare.

Astfel, spectroscopia de masă aduce o contribuţie remarcabilă în tehnica a numeroase tipuri de analiză chimică calitativă şi cantitativă a amestecurilor complexe.

Nu mai puţin interesantă, şi de altfel specifică pentru spectroscopia de masă, este determinarea compoziţiei izotopice a elementelor, determinare care are o mare valoare pentru studiul proceselor nucleare şi, în general, pentru urmărirea reacţiilor cu atomi marcaţi.

Multe probleme de structură şi de masă moleculară, precum şi studii teoretice în domeniul energiilor de ionizare a mecanismelor şi vitezelor de reacţie, în măsurarea căldurilor latente de vaporizare şi sublimare au fost rezolvate într-o formă mai completă prin cercetarea problemelor respective cu ajutorul spectroscopiei de masă.

La baza spectroscopiei de masă se află descoperirea de către Goldstein (1886) a razelor de electricitate pozitivă, studierea comportării acestor raze sub acţiunea combinată a cîmpurilor electrice şi magnetice (Wien 1898) şi aprofundarea studiilor despre proprietăţile particulelor pozitive, în vid înaintat, ceea ce, de altfel, a dus la realizarea primelor spectre de masă de către Thomson (1913).

Recent, spectrometrul de masă a fost utilizat pe scară largă, pentru analize de serie. Cu toate multiplele sale posibilităţi de utilizare, spectrometrul de masă nu poate furniza rezultate complete fără o pregătire deosebită teoretică şi tehnică a cercetătorilor care îl utilizează.

Principiul metodei

Atomii sau moleculele unei substanţe în stare gazoasă supuse unui bombardament de electroni produşi de un filament încălzit se transformă în

ioni. În cazul cînd nivelul energetic al electronilor este suficient de ridicat, atunci se vor produce, pe lîngă ionii moleculari, și fragmente ionice obținute prin ruperea legăturilor chimice dintre diverse grupuri de atomi. Această operație are loc în vid înaintat (10^{-4}—10^{-7} mm col. Hg), pentru a preîntîmpina eventualele ciocniri cu moleculele remanente din aer. Ionii formați pot fi accelerați de un cîmp electrostatic și deviați de unul magnetic, permițînd astfel focalizarea diverselor raze ionice pe un colector, care poate fi o placă fotografică, și în acest caz instrumentul este numit spectrograf de masă, sau un dispozitiv care poate măsura intensitatea curentului, ca în cazul spectrometrului de masă.

Combinarea, deci, a celor două cîmpuri electric și magnetic permite sortarea ionilor în funcție de raporturile dintre masa ionului și sarcina lui. Ionii sînt accelerați la o viteză ridicată de către un puternic cîmp electrostatic.

Energia lor cinetică este dată de ecuația:

$$1/2\, mv^2 = eV \tag{1}$$

în care:

m este masa ionului;
v — viteza;
e — sarcina ionului;
V — potențialul de accelerare.

Caracteristicile dinamice ale mișcării particulei ionizate în cîmpul magnetic se obțin din egalitatea forțelor centripetă și centrifugă:

$$\frac{mv^2}{r} = Hev \tag{2}$$

în care:

H este intensitatea cîmpului magnetic;
r — raza de curbură a traiectoriei ionului.

Din ecuația (1) rezultă

$$v^2 = 2\frac{eV}{m}, \tag{3}$$

iar din (2):

$$v^2 = \frac{r}{m} Hev; \quad v = \frac{r}{m} He. \tag{4}$$

Prin combinarea ecuațiilor (3) și (4) rezultă:

$$2\frac{eV}{m} = \frac{r^2}{m^2} H^2 e^2, \tag{5}$$

de unde prin simplificări se obține raportul caracteristic $\frac{m}{e}$:

$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V} \tag{6}$$

și din ecuația (6) se obține:

$$r = \sqrt{\frac{2V}{H^2} \cdot \frac{m}{e}}. \tag{7}$$

Din relația (7) se poate observa că raza de curbură a traiectoriei unui ion depinde de potențialul de accelerare V, de intensitatea cîmpului magnetic H și de raportul caracteristic $\frac{m}{e}$, numit și indice de masă.

În spectrometrele de masă, raza de curbură este fixată constructiv, astfel încît pentru aducerea pe colector a diferiților ioni sau fragmente ionice este necesară variația intensității cîmpului electrostatic sau a cîmpului magnetic, după cum se poate observa din ecuația (6).

În spectrografele de masă, unde colectorul este o placă fotografică, impactul ionului cu colectorul apare fie sub forma unei parabole, fie sub forma unei linii drepte. Impactul sub formă de parabolă apare în spectrograful de masă, în care fluxul de molecule de gaze ionizate trece succesiv prin cîmpurile electric și magnetic, paralele, pentru ca deviațiile ionului în cîmpul electric x, care este dat de ecuația (8):

$$x = K\,(Ve/mv^2), \tag{8}$$

și în cîmpul magnetic y:

$$y = K'\,(He/mv), \tag{9}$$

în care K și K' sînt constantele aparatului, să se situeze în unghi drept una față de cealaltă în planul unei plăci fotografice.

Atît cîmpul electric cît și cîmpul magnetic sînt perpendiculare pe direcția de mișcare a ionului.

Se observă din ecuațiile (8) și (9) că impactul ionului cu placa fotografică este dat de ecuația parabolei:

$$\frac{y^2}{x} = \text{constant}. \tag{10}$$

Pentru a obține impactul ionului pe placa fotografică sub forma unei linii drepte, cele două cîmpuri, electric și magnetic, sînt aranjate la 180° unul față de celălalt. În modul acesta, curenții ionici de valori diferite ale raportului m/e sînt focalizați în puncte de-a lungul unei linii drepte, poziția fiind o măsură a raportului m/e, iar înnegrirea plăcii o măsură a concentrației.

La început, metoda de analiză prin spectrele de masă s-a dezvoltat pe două linii principale, prima determinînd abundența izotopică cu ajutorul spectrometrului de masă, iar cea de-a doua măsurînd cu precizie masa ionică a diferitelor specii de ioni formate cu ajutorul spectrografului de masă. Pe măsura dezvoltării tehnicii electronice, spectrometrul de masă a cîștigat în sensibilitate, astfel încît astăzi există aparate comerciale care realizează toate cele trei tipuri de măsurători care pot fi obținute în spectrometria de masă: măsurarea maselor relative ale ionilor, determinarea abundențelor lor relative și studiul procesului de ionizare.

Prezentăm în continuare produsele de ionizare ale abundențelor relative din spectrele de masă ale trimetilpentanilor [12], parafine cu structuri similare.

În tabela 1 semnul $\times$ din formulele structurale indică legătura care este ruptă în procesul cel mai probabil de ionizare, iar semnul + indică procesul următor cel mai probabil.

Indicele de masă 114 corespunde ionilor formați prin pierderea numai a unui singur electron, indi-

Tabela 1

Indicele de masă	2,2,3-trimetilpentan	2,2,4-trimetilpentan	2,3,4-trimetilpentan
114	0,1	0,02	0,3
99	3	5	0,1
71	1	1	40
57	70	80	9
43	15	20	50

cele de masă 99, prin pierderea unei grupe metil plus un electron, indicele de masă 71, prin pierderea unei grupe propil plus un electron, indicele de masă 57, prin pierderea unei grupe butil plus un electron și indicele de masă 43 corespunde pierderii unei grupe amil plus un electron.

Aparatura

În figura 1 este prezentată schema principială a spectrometrului de masă sovietic MI 1305 [8]. Funcție de valoarea intensității cîmpului magnetic, menținînd tensiunea de accelerare la o valoare constantă, pe colectorul receptorului de ioni vor ajunge ioni de masă mai mare sau mai mică, după cum intensitatea cîmpului magnetic a fost mai mare sau mai mică.

Curentul în circuitul colectorului variază de obicei în limitele cuprinse între 10^{-14} și 10^{-9} A. Acest semnal este amplificat de către un amplificator de curent continuu cu caracteristica liniară și variația continuă a intensității cîmpului magnetic prin variația curentului de alimentare a electromagnetului și permite înregistrarea spectrului de masă cu ajutorul unui potențiometru electronic cu înregistrare automată. Pentru evitarea emisiei electronice secundare a colectorului se utilizează o grilă supresoare, căreia i se aplică un potențial negativ. Aparatul este dotat și cu un indicator al indicilor de masă, care permite citirea directă a lor. Este prevăzut, de asemenea, cu două colectoare și, prin urmare, cu două amplificatoare de curent continuu independente, care permit măsurarea simultană a doi curenți de ioni corespunzînd cu doi izotopi ai substanței de analizat. Întreg sistemul (trasee, ventile, camera de ionizare, camera analizorului) se află sub un vid avansat

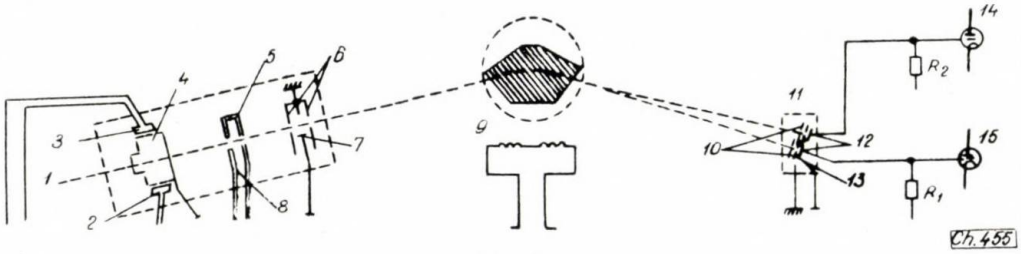


Fig. 1:
1 — intrare; *2* — catod I; *3* — catod II; *4* — camera de ionizare; *5* — electrod de extracție; *6* — electrod de accelerare; *7* — electrod de deviere; *8* — electrod de focalizare; *9* — electromagnet; *10* — fante de intrare; *11* — receptor de ioni; *12* — colectori; *13* — grilă supresoare; *14* — cascadă electrometrică a amplificatorului II; *15* — cascadă electrometrică a amplificatorului I.

Moleculele substanței de analizat sînt ionizate în sursa de ioni fie sub acțiunea curentului de electroni, perpendicular pe curentul de gaz, emiși de catodul încălzit (în cazul tipului de sursă pentru analiza substanțelor gazoase și lichide volatile la o presiune de 1.10^{-2} mm col. Hg și la o temperatură de 20 °C), fie pe suprafața încălzită a metalului (în cazul tipului de sursă cu cuptor pentru analiza substanțelor solide).

Ionii astfel formați sînt accelerați în cîmpul electric și sînt focalizați într-un fascicul îngust în sistemul iono-optic al spectrometrului de masă. După accelerare, ionii sînt trecuți în camera analizorului, plasată între polii de secțiune poligonală ai unui magnet care dă un cîmp omogen transversal de tip sector, unde are loc dispersarea diferitelor raze ionice, deosebite între ele prin raportul m/e.

Camera analizorului are raza traiectoriei principale a ionilor constantă (200 mm), avînd o deschidere de 120°. Raza ionică, după ce a trecut printr-o fantă îngustă, ajunge pe colectorul de ioni, unde ionii încărcați pozitiv se neutralizează, producînd astfel un curent electric în circuitul colectorului. realizat cu ajutorul a două pompe de difuziune în două trepte, cu mercur, cuplate cu o pompă pentru vid preliminar de 10^{-2} mm col. Hg necesar intrării în funcțiune a pompelor de difuziune. Pentru evitarea însemnatei dispersii a ionilor substanței analizate la ciocnirea cu moleculele de gaze preexistente în camera analizorului, presiunea remanentă din această cameră nu trebuie să depășească 3.10^{-7} mm col. Hg. Fantele plasate la intrarea în cîmpul de accelerare și la ieșirea din cîmp și intrarea în camera analizorului au și rolul unor fante de laminare a fluxului ionic, permițînd astfel menținerea unui vid avansat în camera analizorului (3.10^{-7} mm col.Hg) și mai puțin avansat în sursa de ioni (5.10^{-6} mm col. Hg); în fiola cu proba de analizat se menține vidul realizat de pompa de vid preliminar (5.10^{-2} mm col. Hg).

Din sumara prezentare a schemei menționate se poate observa că elementele principale care constituie orice spectrometru de masă sînt următoarele: *a)* sistemul de vid, *b)* sursa de ioni, *c)* sistemul de colectare a razelor ionice, *d)* colectorul cu sistemul de amplificare a semnalului.

a) Atingerea vidului avansat de $3 \cdot 10^{-7}$ mm col. Hg în camera analizorului este o operație dificilă și de ea depinde obținerea unui spectru de masă care să fie într-adevăr caracteristic substanței date. În cazul

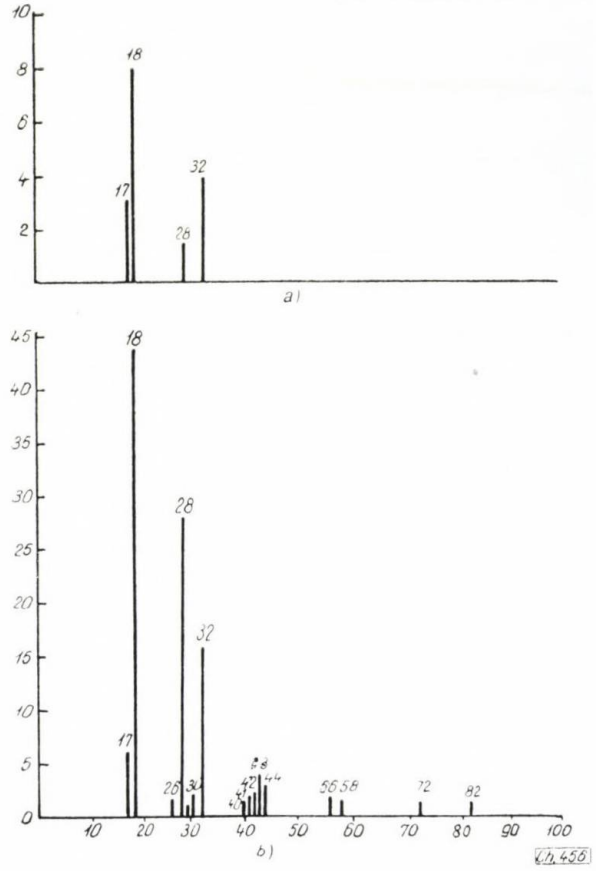


Fig. 2:

a — tensiunea de accelerare 2 kW; tensiunea de ionizare 18 W; curentul de emisie 0,5 mA; presiunea în sursa de ioni $4,8 \cdot 10^{-6}$ mm col. Hg; *b* — tensiunea de accelerare 2 kW; tensiunea de ionizare 20 V; curentul de emisie 0,5 mA; presiunea în sursa de ioni $4,8 \cdot 10^{-6}$ mm col. Hg.

unui vid mai puțin avansat, apare așa-numitul spectru de fond, care împiedică citirea unor vîrfuri caracteristice, din cauza suprapunerii cu vîrfurile caracteristice substanțelor existente în gazul remanent. Un sistem de încălzire a suprafețelor (camera analizoare, sursa de ioni, tuburile electrometrice de măsurare a vidului înaintat) permite desorbția substanțelor reținute pe aceste suprafețe.

Astfel de spectre de fond obținute de autori sînt prezentate în figura 2.

Problema etanșării sistemului de vid înaintat este în ultimă analiză problema găsirii garniturilor celor mai adecvate scopurilor propuse (nivel de temperatură și vacuum). S-au propus nenumărate tipuri de garnituri, dintre care menționăm [13] următoarele: garniturile de cauciuc liber de sulf, utilizate în domeniul de temperaturi: —10 la 100°C; garniturile de indiu, utilizate între —190 și 120°C; garniturile de plumb, utilizate între —10 și 250°C, și garniturile executate din aur pur, utilizate la un spectrometru la care temperatura de desorbție atinge 300°C, obținîndu-se un vid avansat de $2 \cdot 10^{-8}$ mm col. Hg. Detecția neetanșeităților se poate realiza prin injecție de heliu la locurile de asamblare și recepționarea heliului la indicele de masă 4. Fluidul întrebuințat în pompele de difuzie este adesea determinat de utilizarea pentru care este proiectat aparatul. Mercurul este de preferat uleiului, deoarece spectrul de fond este mai «curat» și produsele chimice formate prin reacție cu gazele pompate nu sînt volatile și nu sînt returnate în camera de vid. În cazul cînd sînt necesare presiuni sub 10^{-4} mm col. Hg, vaporii de mercur care au tendința să treacă în camera de vid sînt reținuți cu ajutorul unor capcane cu azot lichid, plasate de obicei în capul pompelor de difuzie.

b) La majoritatea spectrometrelor de masă, sistemul de ionizare se bazează pe bombardament de electroni produși de un catod încălzit. În figura 3 este prezentată schematic o astfel de sursă de ioni [11].

Sursa de ioni trebuie să îndeplinească o serie de condiții [6]:

— să fie prevăzută cu sisteme de măsură a intensității și de asigurare a constanței ei în timpul analizei;

— filamentul să fie izolat de regiunea de ionizare pentru micșorarea efectului de cracare termică și să poată fi ușor înlocuit;

— eficacitatea ionizării trebuie să fie cît se poate de ridicată, pentru reducerea presiunii de operare și a cantității de probă necesare;

— tensiunea de accelerare a ionilor trebuie să fie foarte bine stabilizată;

— materialele de construcție trebuie să fie nemagnetice și să nu faciliteze adsorbția de gaze la suprafață.

c) Sistemele de dispersie diferită a razelor ionice cuprind următoarele tipuri de aparate:

— Deviația prin magnet sau prin cîmpuri încrucișate electrostatic și magnetic (dublă focalizare),

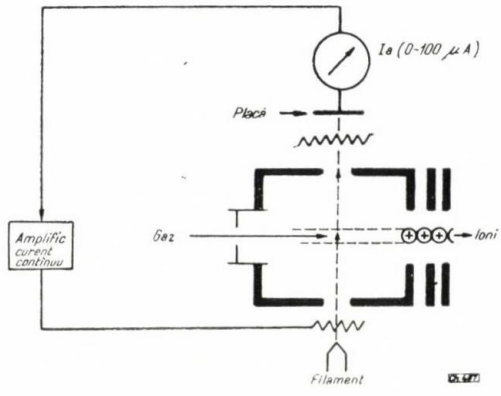


Fig. 3. Sursa de ioni cu bombardament de electroni.

ca în cazul spectrometrului de masă MI 1305 care s-a discutat anterior.

— Tehnica «timpilor de zbor» prezentată schematic în figura 4 după [11].

Acest tip de aparat colectează spectrul de masă ca o funcție a timpilor de ajungere a fiecărei raze ionice diferite pe colector. Ionii sînt produși într-o

sursă de bombardare cu electroni printr-un curent electric pulsatoriu. Pulsurile au durata microsecundelor.

Jeturile de ioni extraşi în sistemul de rezolvare conţin ioni şi fragmente ale tuturor raporturilor masă/sarcină caracteristice probei. Părăsind sursa ionică, particulele încărcate electric traversează un tub cu potenţial constant la intrare şi ieşire, unde are loc separarea, deoarece fiecare tip de ioni ai fluxului original are o viteză care depinde de raportul său de masă/sarcină. Timpul de baleiaj al osciloscopului este sincronizat cu timpul de sosire aşteptat al fiecărui grup de ioni, obţinîndu-se un spectru în ordinea masei crescînde.

Deşi un astfel de spectrometru este capabil să colecteze 100 000 spectre complete pe secundă, permiţînd astfel măsurarea variaţiilor extrem de rapide în compoziţia probei, folosirea lui este limitată de o rezolvare scăzută, de intensitatea redusă a curentului ionic şi de variaţiile « amprentei » spectrului de masă în timp [6]. Tot sistemul se află sub vid înaintat.

— Spectrometrul de masă tip « radiofrecvenţă » este prezentat în figura 5 după [11].

Ionii sînt generaţi la centrul unei serii de patru sau mai multe grile concentrice într-un tub în care există un vid avansat. Pentru o frecvenţă dată, numai acei ioni care sosesc la fiecare grilă, în fază cu potenţialul de radiofrecvenţă, vor fi accelerați, toţi ceilalţi vor fi frînaţi şi pierduţi. Deoarece timpii de parcurgere sînt funcţie de raportul masă/sarcină al particulei, orice indice de masă dorit, în limitele aparatului, va fi adus pe colector, prin modificarea potenţialului de radiofrecvenţă aplicat. Deoarece acest spectrometru nu necesită magnet, pot fi construite unităţi de greutate mică. Dificultăţile rezultînd dintr-o rezolvare redusă au fost relativ micşorate prin utilizarea unui tub în două trepte, cu nouă electrozi.

Puterea de rezolvare a unui spectrometru de masă definită ca masa cea mai mare, m, care poate fi separată de un vîrf de masă, Δm, este dată de expresia:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{\text{raza de curbură}}{\text{(lăţimea fantei de intrare)} + \text{(lăţimea fantei colectoare)}}.$$

d) Deoarece toţi ionii urmează una şi aceeaşi traiectorie, sînt suficiente un singur colector şi o singură schemă electrică pentru măsurarea sarcinii lui.

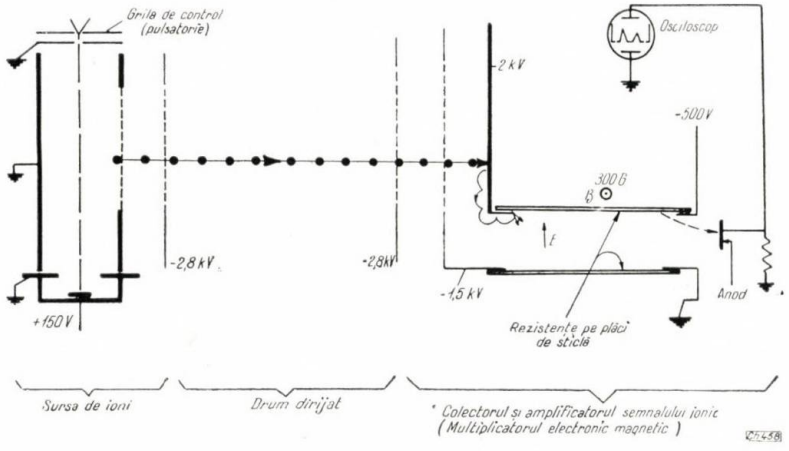


Fig. 4. Spectrometrul de masă de tipul « timpul de zbor ».

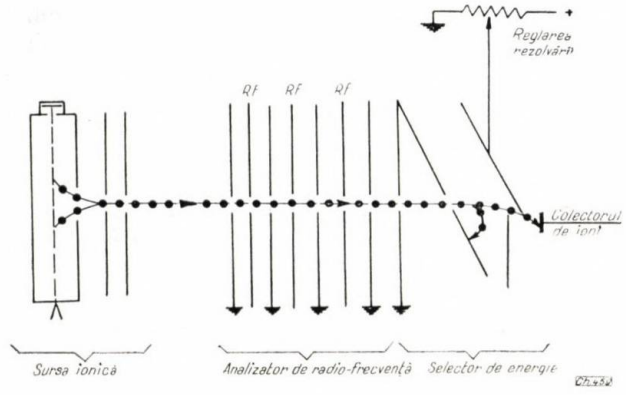


Fig. 5. Principiul spectrometrului de masă de tip « radiofrecvenţă ».

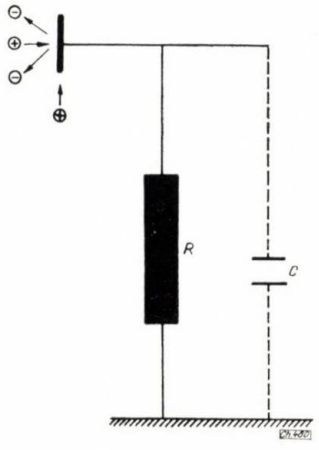


Fig. 6.

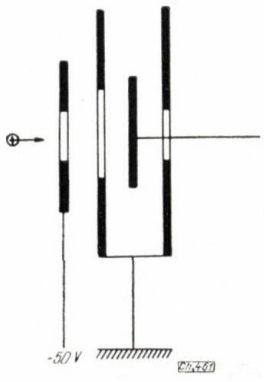


Fig. 7.

În cazul cînd colectorul este legat la pămînt prin intermediul unei rezistențe de valoare ridicată (10^{11}—10^{12} ohmi), intensitatea curentului care trece prin rezistență va măsura intensitatea razei ionice care cade pe colector.

În figura 6 prezentăm un astfel de colector.

Raza ionică care cade pe colector are o energie care de obicei nu este mai mică de 1 000—2 000 eV. La acest nivel de energie sînt extrași electroni din metalul colectorului și din fantele limitatoare ale analizorului. Dacă nu sînt prevăzute dispozitive auxiliare, atunci electronii care sînt extrași din colector vor mări sarcina lui și vor denatura rezultatul măsurătorilor. De aceea, în apropierea colectorului se plasează un cîmp electric, care reține electronii secundari. Este necesară de asemenea plasarea unei grile, căreia i se aplică o tensiune de negativare pentru reținerea ionilor parazitari. Colectorul prezentat în figura 7 ilustrează cele arătate.

Schema care înregistrează curentul ionic de pe colector trebuie să fie calculată pentru o tensiune de intrare de 1 V. În acest scop se utilizează următoarele scheme de bază: *1)* electrometru (cu fir sau cadran); *2)* tub electrometric cu galvanometru la ieșire; *3)* amplificator în cascadă de curent continuu; *4)* electrometru dinamic; *5)* amplificator de curent alternativ de frecvență joasă (pentru fasciculul modulat în sursă).

Posibilități de aplicare

După cum s-a arătat, spectrometrul de masă are numeroase aplicații în domeniul analizelor fizico-chimice, cu posibilități de utilizare în controlul automat al proceselor chimice în domeniul cercetarilor teoretice, în detectarea celor mai fine neetanșeități în instalații de vid înaintat sau de înaltă presiune și în alte domenii tehnice și științifice.

În linii foarte generale, lucrările care se pot executa prin spectrometrie de masă se pot împărți în două grupe mari: determinări de abundență izotopică și determinări analitice.

Determinările de abundență izotopică sînt destinate măsurării conținutului în diferiți izotopi ai elementelor chimice. Din cauza identității chimice, probabilitatea de ionizare a acestor izotopi, în condiții de lucru constante, este practic egală și, în consecință, raportul abundențelor izotopice este echivalent cu raportul intensităților curenților ionici produși de acești izotopi.

În baza acestui considerent, determinările de abundență izotopică sînt extrem de simple, nu necesită etalonare prealabilă, și în consecință găsesc multiple domenii de aplicare.

Astfel, identificarea compoziției izotopice naturale a elementelor, identificarea produșilor și determinarea randamentelor reacțiilor de fisiune nucleară, stabilirea timpilor de înjumătățire a produșilor radioactivi constituie importante posibilități de investigație ale spectrometriei de masă, pentru lucrul în domeniul chimiei nucleare.

O altă aplicare interesantă a determinărilor spectrometrice de masă este studiul proceselor chimice și biologice, prin marcarea unora dintre participanții la reacție cu izotopi stabili, și urmărirea mas-spectrometrică a produșilor de reacție în diferite etape ale procesului de transformare.

Un exemplu concludent, dintre multiplele existente în acest sens, este precizarea mecanismului de reacție în hidroliza alcalină a esterilor organici utilizînd izotopul ^{18}O ca agent de marcare.

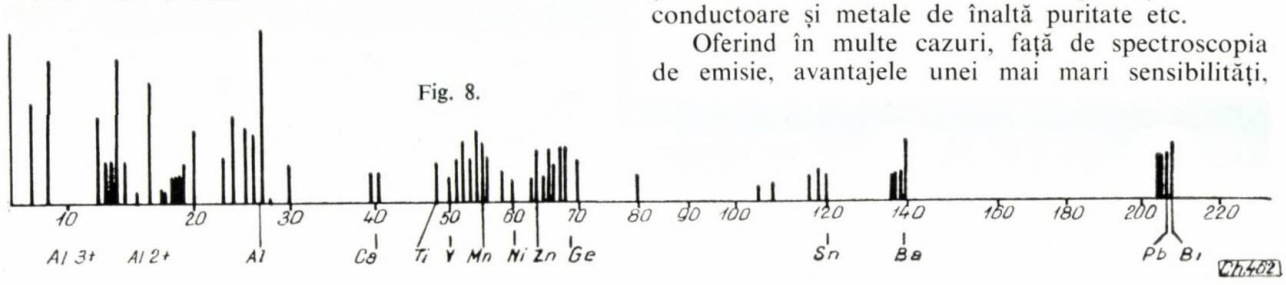
O metodă interesantă de analiză prin spectrometrie de masă și care se încadrează tot în același domeniu este așa-numita metodă a diluției izotopice. Adăugînd unei concentrații determinate dintr-o anumită substanță o concentrație cunoscută dintr-un izotop stabil al unuia dintre componenți și măsurînd apoi compoziția izotopică a amestecului rezultat, se poate doza conținutul inițial în componentul respectiv al substanței utilizate. Metoda se poate aplica, simplu și exact, pentru determinarea C, N_2, O_2 și S elementar în compuși organici, precum și pentru determinarea unui mare număr de urme de componenți, în compuși anorganici și organici. Metoda nu permite decît analiza unei singure impurități, prin operația respectivă, fără însă a necesita tratări chimice complicate sau etalonări prealabile.

Aplicarea spectrometriei de masă la *analize chimice* comportă în general mai multe dificultăți. Bazîndu-se pe compararea intensităților unor curenți de ioni diferiți din punct de vedere chimic, ea implică a priori cunoașterea probabilităților de disociere și ionizare a diferiților atomi și molecule, în condiții exact diferite. De aceea, în special pentru analiza chimică mas-spectrometrică cantitativă, sînt indispensabile etalonări cu cantități cunoscute de substanțe pure, din care reies, pe de o parte, spectrele de masă specifice (respectiv *abundența ionică relativă* caracteristică fiecărui component), iar pe de altă parte așa-numiții *indici de sensibilitate*, care reprezintă intensitatea curentului ionic care apare la un anumit indice de masă, corespunzătoare unității de greutate, din proba luată în considerație.

În *analiza anorganică*, spectrometria de masă se poate aplica, cu bune rezultate, pentru controlul instalațiilor de purificare a metalelor, pentru cercetarea aliajelor speciale, pentru urmărirea instalațiilor de reducere a urmelor de impurități în semiconductoare și metale de înaltă puritate etc.

Oferind în multe cazuri, față de spectroscopia de emisie, avantajele unei mai mari sensibilități,

Fig. 8.



ale unei mai simple interpretări a spectrelor și ale unui domeniu mai larg de cercetare a elementelor înregistrate într-o singură expunere, spectrometria de masă, bazată pe aparatura cea mai perfecționată, poate atinge sensibilități de 0,001 p.p.m., putînd înregistra într-un singur spectru chiar 17 elemente.

De exemplu, în analiza aluminiului s-au detectat într-o singură expunere: Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Sn, Ba, Pb, Bi (fig. 8).

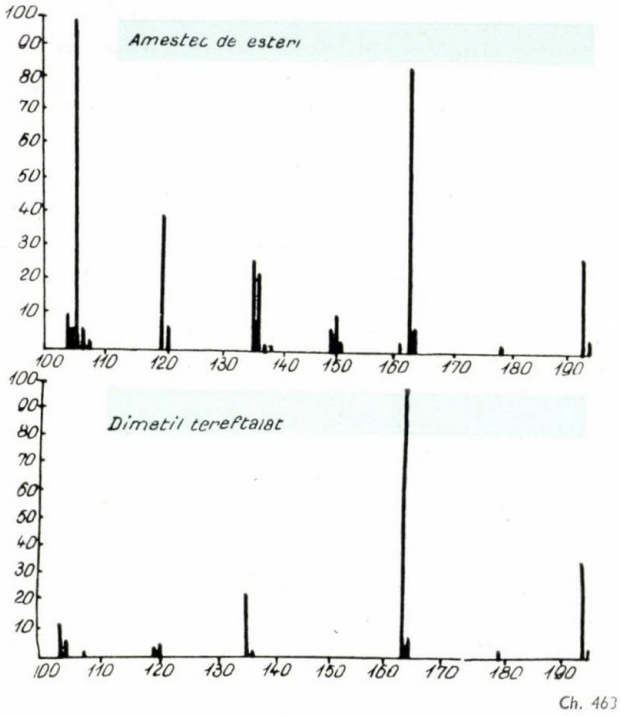
La fel de simplu și rapid se pot efectua analize spectrometrice de masă pentru determinarea urmelor de O_2, N_2, CO și H_2O, pentru topirea metalelor în vid, cum și pentru multe alte probleme analitice specifice legate de industria anorganică.

În *analiza organică*, spectrometria de masă are numeroase aplicații atît pentru identificarea sigură, posibilă în multe cazuri și fără etaloane a substanțelor pure ca atare sau a componenților individuali, separați prin alte metode, cît și pentru analiza calitativă și cantitativă a unor variate amestecuri de substanțe organice.

Condiția esențială ca o substanță organică să dea un spectru de masă interpretabil este ca ea să fie încă stabilă la temperaturi la care presiunea ei de vapori este de ordinul a 10^{-6} mm col. Hg.

S-a arătat că în condiții de lucru menținute riguros constante, spectrul de masă al unei substanțe pure se menține specific, permițînd identificarea ei univocă, indiferent de aparatul cu care s-a lucrat. Pe această bază, identificarea substanțelor pure se poate face fie prin compararea lor cu etaloane, fie prin compararea datelor spectrale obținute cu cele centralizate în tabelele mas-spectrometrice existente.

Cînd componenții organici se găsesc în amestec, spectrul de masă obținut este rezultat din suprapunerea liniară a contribuției fiecărui component la vîrful care apare la un anumit indice de masă.



Ch. 463

Fig. 9.

Pentru calcularea analizelor mas-spectrometrice cantitative, trebuie avut în vedere faptul că intensitatea curenților ionici pentru fiecare component este proporțională cu presiunea parțială a componentului analizat în amestec, iar această presiune

Tabela 2

m/e	Vîrfuri ale amestecului	*n*-butan	*i*-butan	Propan	Etan	Metan	Suma spectrelor componenților	Rest
15	167,3	1,0	1,6	30,4	23,0	110,3	166,3	+1,0
16	**134,4**	**0,0**	**0,0**	**0,9**	**0,8**	132,7	134,4	0
26	146,1	1,6	0,9	37,6	106,4	—	146,5	−0,4
27	361,6	10,8	12,1	183,0	158,0	—	363,9	−2,3
28	777,8	9,3	1,2	275,3	494,4	—	780,2	−2,4
29	593,1	12,5	2,6	467,8	105,6	—	588,5	+4,6
30	130,0	0,3	**0,0**	10,0	119,7	—	130,0	0
31	2,4	—	—	—	2,5	—	2,5	−0,1
38	24,0	0,5	1,2	21,9	—	—	23,6	+0,4
39	98,0	4,3	8,7	84,6	—	—	97,6	+0,4
40	14,7	0,6	1,3	13,0	—	—	14,9	−0,2
41	94,1	9,0	18,9	65,8	—	—	93,7	+0,4
42	49,9	3,9	15,6	30,2	—	—	49,7	+0,2
43	207,4	32,2	49,8	124,5	—	—	206,5	+0,9
44	**145,3**	1,0	1,6	142,7	—	—	145,3	0
45	4,6	0,0	—	4,6	—	—	4,6	0
50	0,6	0,3	0,3	—	—	—	0,6	0
51	0,5	0,3	0,3	—	—	—	0,6	−0,1
52	0,1	0,1	0,1	—	—	—	0,2	−0,1
53	0,6	0,3	0,3	—	—	—	—	0
54	0,1	0,1	0,0	—	—	—	0,6	0
55	0,7	0,3	0,2	—	—	—	0,1	+0,2
56	0,5	0,3	0,2	—	—	—	0,5	0
57	2,5	0,9	1,6	—	—	—	0,5	0
58	5,0	38	1,2	—	—	—	2,5	0
59	0,2	0,2	0,0	—	—	—	5,0	0

parțială este evident (conform legii lui Dalton) proporțională cu fracția molară a componentului în amestec.

În tabela 2 se prezintă spectrul de masă obținut în analiza unui amestec de metan, etan, propan, izobutan și *n*-butan provenit dintr-o instalație de depropanizare.

Prin spectrometrie de masă se pot analiza în mod curent — condițiile arătate fiind îndeplinite — aproape toate clasele de derivați organici: hidrocarburi, apă și alcooli cu precauții speciale, derivați halogenați, eteri, esteri, compuși carbonilici, acizi organici, compuși organici cu sulf, azot și siliciu.

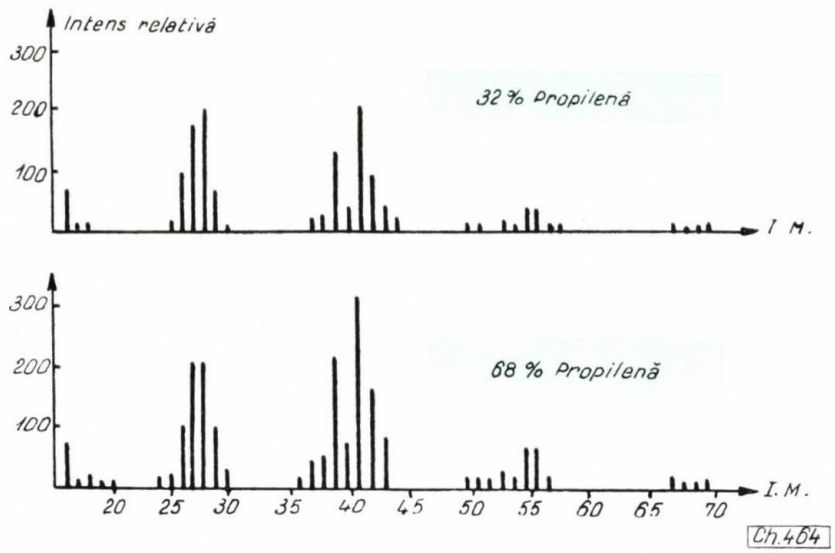


Fig. 10.

În figura 9 se prezintă spectrul de masă al dimetiltereftalatului pur și al unui amestec de dimetiltereftalat cu alți esteri, ca impurități.

Într-un mod interesant a fost aplicată spectrometria de masă și pentru analiza polimerilor; de pildă, s-a realizat analiza cantitativă a copolimerilor etilenă-propilenă, prin înregistrarea spectrelor de masă ale produșilor lor de piroliză, obținuți în condiții riguros controlate (fig. 10).

Calculul acestor analize s-a făcut în mod simplu, prin studierea valorilor corespunzătoare anumitor vîrfuri și compararea datelor obținute cu o curbă de etalonare trasată prin determinări mas-spectrometrice identice, făcute pe amestecuri cunoscute de homopolimeri de etilenă și propilenă.

În afară de aplicațiile analitico-chimice de laborator, spectrometria de masă, datorită rapidității și specificității răspunsului, a fost utilizată cuplată cu dispozitive programate de luare a probelor și cu dispozitive adecvate de reglare — pentru controlul automat al proceselor chimice.

Astfel, în instalații de recuperare a sulfului elementar din H_2S și SO_2, pentru menținerea unei proporții juste între cei doi reactanți, în instalații de reformare catalitică, pentru controlul eficacității, în instalații de obținere a acetilenei prin combustia parțială a gazelor ușoare, pentru a menține procentul necesar de acetilenă în efluent în funcție de temperatura de lucru și altele, s-au întrebuințat cu succes spectrometre de masă cu funcționare continuă, cuplate cu dispozitive adecvate de reglare a proceselor respective.

Întrucît spectrele de masă au în general o structură relativ complicată — procesele de bombardare electronică suferite de substanță în aparat dînd naștere, după cum se știe, unei multitudini de ioni moleculari, fragmentari și rezultați din diverse reacții secundare —, operația de interpretare a spectrelor de masă este îndeajuns de anevoioasă și ea devine cu atît mai complicată cu cît sînt mai mulți componenți prezenți în amestec.

De aceea, pentru a evita într-o bună măsură operațiile laborioase necesare analizelor mas-spectrometrice complete și pentru a le asigura acestora eficacitatea necesară, se îmbină —, în cele mai multe cazuri — spectrometria de masă cu alte metode de separare, care, realizînd o fracționare prealabilă a probelor, simplifică interpretarea spectrelor de masă obținute pentru aceste fracțiuni.

Astfel, identificarea fracțiunilor separate prin cromatografie gaz-lichid cu ajutorul spectrometriei de masă este sigură, necesită un utilaj simplu și accesibil și are avantajul că elimină utilizarea etaloanelor, altfel indispensabile pentru fiecare component. În mod similar se aplică spectrometria de masă și pentru identificarea impurităților concentrate în substanțe solide, prin topire zonală. Folosind o tehnică eficace de evaporare diferențială pentru îmbogățirea metalului în impurități, s-au putut determina în germaniu pentru semiconductoare: Sn, Pb, Fe, As, P, Sb și Cd cu o sensibilitate pînă la 10^{-8}% (atomi).

În mod analog, îmbinînd spectrometria de masă cu instalații de distilare sau condensare fracționată de mare eficacitate se realizează extinderea domeniului său de aplicabilitate și îmbunătățirea rezultatelor.

În ultimul timp, metoda de investigație a produșilor chimici prin spectrometrie de masă a găsit noi domenii de aplicare, datorită progreselor realizate în ceea ce privește îmbunătățirea aparaturii și a tehnicii de lucru. Astfel, crearea surselor speciale de ioni pentru compuși cu presiuni parțiale mici, a surselor de ioni cu bombardare electronică a probelor reglate numai pentru formarea ionilor moleculari, realizarea spectrometrelor de masă cu vid mai înaintat (de 10^{-8} mm col. Hg) — care preîntîmpină într-o măsură apreciabilă reacțiile secundare —, aplicarea spectrometriei de masă unor compuși organici cu temperaturi de fierbere ridicate și unor compuși anorganici greu volatili, prin utilizarea unor dispozitive de introducere a probei cu sisteme

de încălzire, folosirea unor cîmpuri electrice și magnetice succesive pentru mărirea capacității de rezolvare, mărirea sensibilității aparatelor pînă la 10^{-9} sînt numai cîteva dintre interesantele aspecte pe care spectrometria de masă cea mai modernă le pune la îndemîna chimistului analist.

Unele rezultate obținute cu spectrometrul de masă sovietic tip MI 1305

Spectrometrul de masă tip MI 1305, destinat determinărilor de abundență izotopică, a fost utilizat la ICECHIM pentru analiza chimică organică calitativă.

Pentru aceasta s-a adus o modificare aparatului, în sensul adaptării blocului de reglare a tensiunii de ionizare pentru încadrarea acestei tensiuni în limitele corespunzătoare specificului analizelor organice.

Inițial, limita inferioară a tensiunii de ionizare a fost de 20 V; după modificare, tensiunea de ionizare poate fi reglată de la zero la peste 50 V. Modificarea are avantajul unei simplificări sensibile a spectrelor de fond, pe de o parte, și a spectrelor de masă caracteristice substanțelor analizate pe de altă parte, eliminînd într-o măsură substanțială formarea ionilor fragmentari. Prezentăm în figura 11 diagrama variației amplitudinii (exprimată în unități convenționale) corespunzătoare ionului molecular al acetonei, în funcție de tensiunea de ionizare, în condițiile specificate în diagramă. Din diagramă reiese în mod evident că la o mărire a tensiunii de ionizare de peste 17 V, deoarece curba este practic asimptotică în jurul valorii de 17 V, este favorizată apariția ionilor fragmentari, care complică spectrul de masă, îngreuind descifrarea lui.

Cu acest spectrometru a fost înregistrat spectrul de masă al etilenei brute provenite din deshidratarea alcoolului etilic pe alumină activată.

Tabela 3

ETILENĂ

Indice de masă	Amplitudine	Ioni posibili	Proveniență
45	45	$C_2H_5O^+$	Alcool etilic
44	8	$CO_2^+ - C_2H_4O^+$	CO_2 sau alcool etilic
43	8	$C_2H_3O^+$	Alcool etilic
42	53	$C_2H_2O^+$	Alcool etilic
41	230	C_2HO^+	Alcool etilic
40	18	C_2O^+	Alcool etilic
32	18	$O_2^+ - CH_4O^+$	Oxigen sau alcool etilic
31	212	CH_2OH^+	Alcool etilic
30	22	$C_2H_6^+ - CH_2O^{+\star}$	Etan sau alcool etilic
29	340	$C_2H_5^{+\star}$	Alcool etilic
28	13 200	$C_2H_4^+$	Etilenă
27	1 150	$C_2H_3^+$	Etilenă
26	1 480	$C_2H_2^+$	Etilenă
24	4	C_2^+	Etilenă
18	10	H_2O^+	Apă
17	10	HO^+	Apă
2	770	H_2^+	Etilenă

* Tensiunea de accelerare: 2 kV; tensiunea de ionizare: 20 V; curentul de ionizare: 0,5 mA; presiunea în sursă: $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ mm col. Hg

Tabela 4

ACETONĂ

Indice de masă	Amplitudine	Ioni posibili	Proveniență
60	8	$M+2^{\star}$	Acetonă
59	106	$M+1^{\star}$	Acetonă
58	3 200	$CH_3-CO-CH_3^+$	Acetonă
57	40	$CH_3-CO-CH_2^+$	Acetonă
56	5	$CH_3-CO-CH^+$	Acetonă
55	5	CH_3-CO-C^+	Acetonă
45	10	$M+2^{\star\star} - C_2H_5O^+$	Acetonă
44	120	$M+1^{\star\star} - C_2H_4O^+$	Acetonă
43	4 500	CH_3CO^+	Acetonă
42	270	CH_2CO^+	Acetonă
41	80	$CHCO^+$	Acetonă
40	39	C_2O^+	Acetonă
32	21	O_2^+	Aer
30	3	$CH_3-CH_3^+ - M+2^{\star\star\star}$	Acetonă
29	1,5	$M+1^{\star\star\star}$	Acetonă
28	113	CO^+	Acetonă
27	5	CH_3C^+	Acetonă
26	7,5	CH_2C^+	Acetonă
18	3	H_2O^+	Umiditate (acetonă sau aer)
17	10	OH^+	Umiditate (acetonă sau aer)
16	7	O^+	Acetonă
15	78	CH_3^+	Acetonă
2	182	H_2^+	Acetonă
1	303	H^+	Acetonă

Tabela 3 conține amplitudinile curenților ionici ai acestui spectru.

Din tabela 3 reiese că vîrfurile caracteristice etilenei apar la indicii de masă 30, 29, 28, 27, 26, 24 și 2 și cu amplitudini corespunzătoare cu datele din literatură [1].

Vîrfurile indicate cu semnul $\star$ conțin, în afara ionilor posibili menționați în tabelă, și ionii vîrfurilor care trebuie să apară la indicii de masă $M+1$ și $M+2$, față de etilenă, datorită prezenței izotopilor grei (^{13}C și ^{18}O).

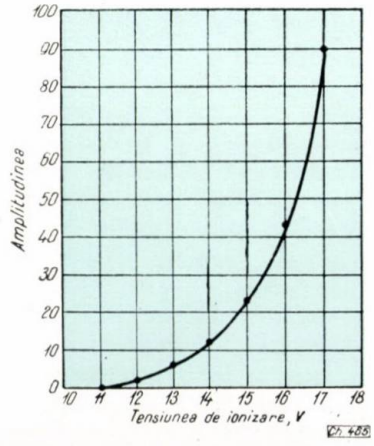


Fig. 11. Acetonă vîrful de la $IM-58$ în condițiile: 0,5 A, 2 kV și vid $1{,}82 \cdot 10^{-5}$ mm col. Hg.

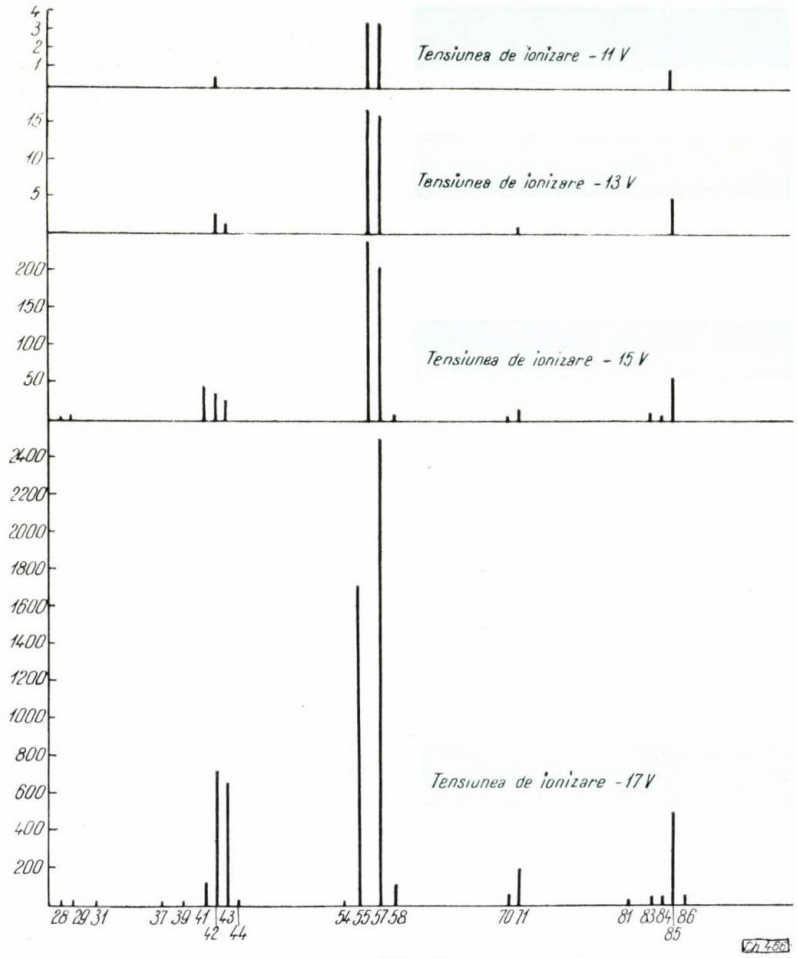


Fig. 12

Pentru amplitudinea vîrfului etilenei ($IM = 28$) de 13 200, era de aşteptat la $M + 1$, valoarea de 293, iar la $M + 2$, valoarea de 17; valorile de 340, respectiv 22, găsite experimental sînt majorate datorită prezenţei ionilor fragmentari proveniţi din alcoolul etilic care impurifică etilena utilizată. Menţionăm că din spectrul de bază al etilenei a fost scăzut spectrul de fond obţinut în aceleaşi condiţii de lucru.

Tabela 4 prezintă spectrul de masă al acetonei (p.a. fabrica «Reactivul») obţinut în următoarele condiţii: tensiunea de accelerare 2 kV, tensiunea de ionizare 20 V, curentul de ionizare 0,5 mA, presiunea în sursă de ioni $7{,}0.10^{-6}$ mm col. Hg. Vîrfurile indicate cu semnul $\divideontimes$ corespund vîrfurilor aşteptate la indicii de masă $M + 1$ şi $M + 2$, pentru ionul molecular al acetonei ($IM = 58$). Pentru amplitudinea de 3 200 a vîrfului ionului molecular indicat de literatură [1] ar reieşi valorile de 108, respectiv 7,7, care concordă bine cu valorile 106, respectiv 8, obţinute de autori.

Vîrfurile indicate cu semnul $\divideontimes\divideontimes$ reprezintă vîrfurile corespunzătoare indicilor de masă $M + 1$ şi $M + 2$, în care M este 43 (CH_3CO^+). La amplitudinea de 4 500 găsită pentru acest fragment ionic ar trebui să corespundă valorile de 101, respectiv 9,5, pentru $M + 1$ şi $M + 2$; valorile găsite experimental de 120, respectiv 10, sînt puţin majorate prin prezenţa posibilă a fragmentelor ionice $C_2H_4O^+$, respectiv $C_2H_5O^+$.

Vîrfurile notate cu semnul $\divideontimes\divideontimes\divideontimes$ apărute la indicii de masă $M + 1$ şi $M + 2$, faţă de M ($IM = 28$) pentru fragmentul ionic CO^+, au amplitudini de 1,5, respectiv 3, faţă de 1,3, respectiv 0,02 cît s-ar fi obţinut conform datelor din literatură, pentru amplitudinea de 113, la $IM = 28$. Valoarea găsită la $M + 1$ concordă, iar valoarea pentru $M + 2$ este majorată de prezenţa fragmentului ionic $CH_3CH_3^+$.

În cazul analizei prin spectrometria de masă a *n*-hexanului (chimic pur, Riedel de Haën A.G.), s-a variat tensiunea de ionizare, păstrînd constanţi toţi ceilalţi parametri de lucru (tensiunea de accelerare 2 kV; curentul de emisie 0,5 mA, vidul $1{,}4\cdot10^{-5}$ mm col. Hg). Spectrele de masă obţinute sînt prezentate în figura 12, din care se observă reducerea atît a numărului de vîrfuri cît şi a amplitudinilor lor, o dată cu micşorarea tensiunii de ionizare.

Concluzii

Spectrometria de masă constituie o metodă de analiză valoroasă, prin care se pot realiza analize de elemente şi molecule; se lucrează pe cantităţi de probă mici, 0,1—10 mg, realizînd sensibilităţi de 10^{-5}—10^{-9} cu o exactitate medie de 1—2%, timpul necesar unei analize fiind de 15—60 min, permiţînd în acelaşi timp posibilitatea repetării imediate a unei analize, pînă la reproductibilitate, pe aceeaşi cantitate de probă.

Bibliografie

1. Beynon, H. J. Mass-spectrometry and its applications to organic Chemistry, Elsevier Publishing Company, New York, 1960.
2. Duckworth, E. H. Mass-spectroscopy, Cambridge University Press, 1960.
3. Robertson, B. J. A. Mass-spectrometry, Methuen, London, 1954.
4. Ric, R. G. Mas-spectroskopia, Gosudarstvenoe izdatelstvo tehniko-teoreticeskii literaturi, Moskva, 1953.
5. Barnard, Dj. Sovremennaia mas-spectroskopia, Izdatelstvo inostrannoi literaturi, Moskva, 1957.
6. Weissberger A. Physical methods of organic Chemistry, vol. I, partea a II-a, cap. XXXI; Stewart, W. D. Mass-spectrometry, Interscience Publishers, New York, 1949.
7. * * * Prikladnaia mas-spectrometria, Gosudarstvenoe naucino-tehniceskoe izdatelstvo neftianoi i gorno-toplivnoi literaturi, Moskva, 1958.
8. * * * Mas-spectrometr M.I. 1305, Ţentralnoe biuro tehniceskoi informaţii, Harkov, 1960.
9. Bieman, K. Die Anwendung der Massenspektrometrie in der organischen Chemic insbesondere für Strukturaufklärung von Naturstoffen. În: Angewandte Chemic, 74, nr. 3, febr 1962, p. 102.
10. Brooks, T. B. şi alţii. The Chemistry of petroleum hydrocarbons vol. I, cap. 15, Reinhold, Publishing New York 1954.
11. Bailey, W. C. şi Howard, F. R. În: Mass-spectrometry techniques, instruments and control systems, 35, nr. 3, mart 1962, p. 99.
12. Willard, H. H. Merritt, L. L. şi Dean, A. J. Instrumental methods of analysis, Van Nostrand, New York, 1958.
13. Thomas, E. Advances in vacuum science and technology; Bishop, J. Vacuum techniques in mass-spectrometry, Pergamon Press, New York, 1960.
14. Fraade, J. D. L'analyse continue dans les processus de fabrication. În: Mesures et contrôle industriel nr. 5, mai 1959, p. 353.
15. Ciupahin, S. M. Vozmojnosti primenenia mas-spektrometriceskoi metodi dlea analiza cistih materialov s ţeliu opredelenia primesei. În: Zavodskaia laboratoriia, nr. 8, aug 1961, p. 1 009.

Analiza electrografică a minereurilor

Al. Dimitriu* şi I. Goldhaar

În ultimii 60 de ani, analitica rocilor s-a îmbogăţit cu noi metode: autoradiografia, autoluminografia, magnetografia, cromografia chimică (cromografia), cromografia electrochimică (electrografia), bazate pe utilizarea unor proprietăţi fizice şi chimice a mineralelor (radioactivitatea, respectiv luminiscenţa, magnetismul, reactivitatea chimică, conductibilitatea electrică). Aceste metode definesc în analitica rocilor o nouă ramură: analiza suprafeţei rocilor, care, spre deosebire de analiza volumului rocilor (analiza de silicaţi şi analiza raţională) devenită clasică, cercetează eşantionul de rocă pe o anumită suprafaţă, examinînd mineralele prin contact nemijlocit. Prin metodele de analiză a suprafeţei prin contact a crescut în mod deosebit aportul analizei fizico-chimice în cercetarea rocilor. Aceste metode cercetează suprafaţa mineralelor punînd în evidenţă, prin obţinere de amprente autoradiografice, autoluminografice etc., prezenţa elementelor constituente şi distribuţia areală, reciprocă a lor, fără a cauza distrugerea suprafeţei rocii, a probei analitice. Astfel, la analiza de silicaţi şi la analiza raţională, care prezintă date statistice asupra compoziţiei brute, respectiv asupra compoziţiei mineralogice a rocilor, se asociază acest gen nou de analiză, care permite obţinerea de «imagini analitice» („analytical pattern") [1] asupra componenţilor mineralogici prezenţi.

Calitatea acestor metode de a da informaţii asupra elementelor chimice componente ale minereului, în raport cu răspîndirea bidimensională a mineralelor, este deosebit de valoroasă prin asocierea la examenul microscopic. Aceasta trebuie căutată, desigur, în faptul că analizele au drept obiect însăşi suprafaţa ocupată de minerale, iar pe de altă parte în faptul că rezultatul de analiză derivă din însăşi măsurarea proprietăţilor manifestate direct de mineral (radioactivitatea, reactivitatea faţă de agenţii chimici etc.). Dacă pentru metodele de analiză raţională proprietatea de dizolvare a mineralelor faţă de agenţii chimici este folosită drept mijloc de separare a mineralelor, în cazul acestor metode diferitele proprietăţi ale mineralelor constituie înşişi operatorii analitici, în egală măsură s-ar putea spune, ca şi pentru calcografie. Legătura strînsă dintre procesul de analiză şi minerale desemnează eficacitatea metodelor de analiză a suprafeţei prin contact, lărgirea cîmpului de acţiune a analizei fizico-chimice în cercetarea rocilor produsă de aceste metode.

În literatura de specialitate sînt descrise numeroase lucrări privind folosirea acestor metode. Un loc deosebit îl ocupă metoda cromografică şi electrografică, metoda autoradiografică naturală şi artificială. Este posibil ca prin cercetarea atentă a reactivităţii chimice a mineralelor să se descopere noi reacţii, să se valorifice unele reacţii de culoare cunoscute în vederea îmbunătăţirii calităţii cromogramelor şi electrogramelor sau a obţinerii de determinări semicantitative. De asemenea, aplicarea metodelor de radioactivare în analiza autoradiografică sau combinarea lor cu reactivitatea chimică a mineralelor pot contribui la dezvoltarea metodelor de analiză a suprafeţei prin contact.

Dintre metodele de analiză a suprafeţei prin contact a rocilor, metoda electrografică este cea mai cunoscută şi comportă aparatură şi materiale accesibile oricărui laborator mineralogic.

În ţara noastră, metoda electrografică a fost folosită numai la determinarea porozităţii acoperirilor metalice [2] şi la marcarea oţelurilor [3]. Considerăm utilă o scurtă prezentare a metodei cu privire la rezultatele obţinute pînă în prezent de diferiţi cercetători în analiza minereurilor.

Metoda electrografică, elaborată în anul 1929 de G l a z u n o v [4] pentru determinarea macrostructurii oţelurilor, înlocuieşte acizii concentraţi preconizaţi de metoda cromografică (metoda de contact chimică) a lui B a u m a n n [5] şi H e y n [6] pentru analiza aliajelor, prin acizi diluaţi sau soluţii de săruri (sulfat de sodiu, azotat de sodiu, sulfat de amoniu, clorură de sodiu etc.), utilizate drept electrolit într-un aparat special de electroliză, denumit electrograf.

Aparatul se compune dintr-o presă de mînă la care placa superioară constituie anodul, iar placa inferioară, pe care se sprijină proba, catodul. Proba avînd pregătită o suprafaţă plană, şlefuită, este dispusă paralel cu catodul. Între catod şi probă se găseşte o hîrtie-suport impregnată cu electrolit (hîrtie reactivă). Prin închiderea circuitului electric, alimentat

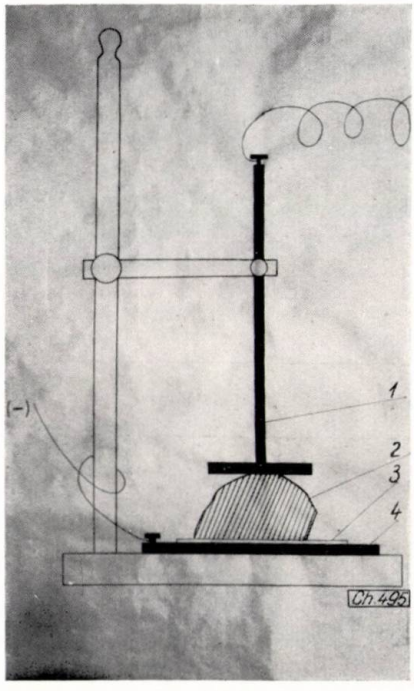


Fig. 1:
1 — anod; *2* — eşantion de analizat; *3* — hîrtie reactivă; *4* — catod de aluminiu.

* Laboratorul de cercetări fizice şi chimice ale rocilor. Institutul geologic (Comitetul geologic).

de la o sursă de curent continuu, proba devine anod, se dizolvă şi îşi trimite ionii săi către catod, care presează hîrtia-suport pe suprafaţa plană a probei. Ionii, întîlnind hîrtia-suport interpusă catodului, rămîn blocaţi în masa hîrtiei. Apoi hîrtia este tratată cu reactivi potriviţi de culoare, obţinîndu-se amprente (electrograme) corespunzătoare naturii chimice a suprafeţei cercetate.

În raport cu metoda cromografică introdusă în analiza minereurilor de către Gutzeit, Gyzin şi Galopin [7], bazată pe dizolvarea chimică, metoda electrografică introdusă de Jirkovsky [8] şi Wenger, Gutzeit, Hiller [9] prezintă mai multe avantaje:

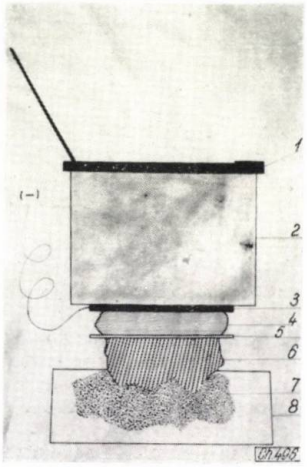


Fig. 2. Electrograful propus: *1* — busolă; *2* — cărămidă de plumb; *3* — catod; *4* — plastilină capsulată în staniol; *5* — hîrtie reactivă; *6* — eşantion de minereu; *7* — suport de plastilină «conductoare»; *8* — anod de aluminiu.

— evită distrugerea probei;

— permite atacul mineralelor conducătoare, inatacabile fără ajutorul curentului chiar de către acizi tari (cum este în cazul mineralelor: cobaltina, mispichelul, tetraedritul etc.);

— conduce la obţinerea de amprente nete şi precise, pronunţate şi cu marginile bine conturate;

— prezintă posibilitatea dizolvării selective a anionilor şi cationilor prin simpla inversiune a polarităţii curentului;

— reduce timpul de lucru şi economiseşte reactivi.

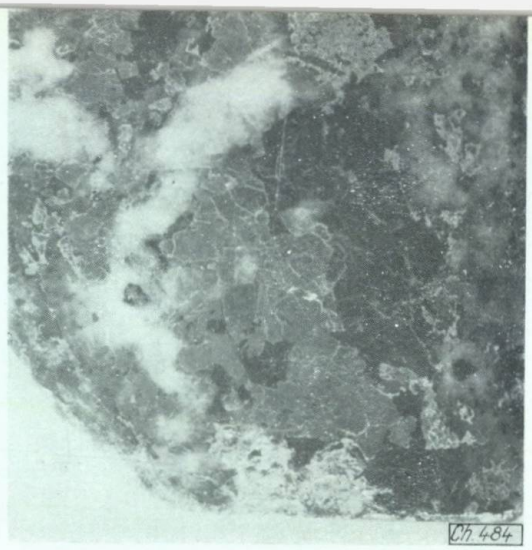
Aceste avantaje sînt rezultatul acţiunii combinate dintre dizolvarea anodică, care trece rapid în soluţie elementele chimice constituente ale eşantionului, şi transportul elementelor în hîrtia-suport sub acţiunea cîmpului electric.

Metoda a găsit numeroase aplicaţii la analiza metalelor şi aliajelor, materialelor biologice şi minereurilor, constituind obiectul cîtorva sute de lucrări. În problema analizei minereurilor sînt publicate relativ puţine lucrări deosebit de interesante cu privire la localizarea elementelor prezente în concentraţie dominantă sau minoră în compoziţia mineralelor. Atenţia cercetătorilor este reţinută de faptul că electrograma prezintă în rapoarte semicantitative distribuţia areală a metalelor conţinute de asociaţiile de minerale care definesc supra-

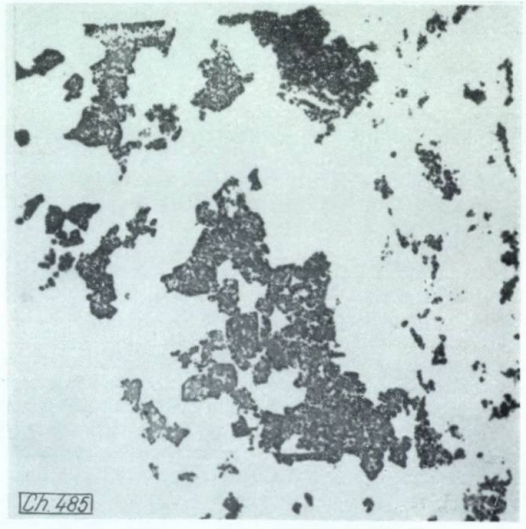
Tabela 1

ELEMENTELE CHIMICE ÎN LITERATURA ELECTROGRAFICĂ ŞI CROMOGRAFICĂ DE ANALIZĂ A MINEREURILOR

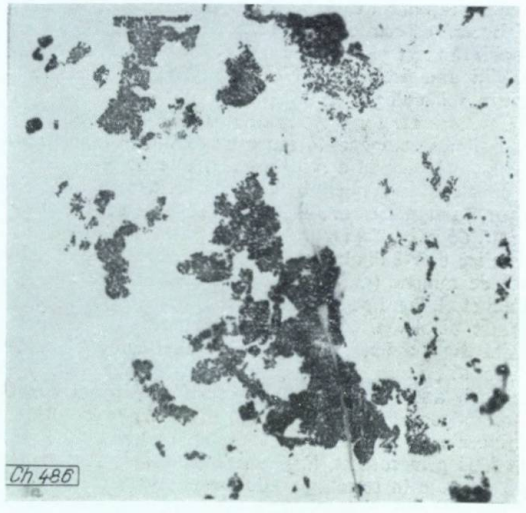
Elementul	Analiza electrografică	Analiza cromografică
Argint	[18] [24] [25]	[24] [25]
Arsen	[24] [25]	[10] [11]
Bismut	[24] [25]	[24]
Cobalt	[16] [22] [23] [24] [25]	[10] [11]
Cupru	[18] [23] [24] [25]	[10] [11]
Fier	[16] [18] [22] [23] [24] [25]	[10] [11] [24] [25]
Mangan	[15] [25]	[24] [25]
Molibden	—	[24] [25]
Plumb	[23] [24] [25]	[25]
Paladiu	[15]	—
Nichel	[16] [18] [23] [24] [25]	[10] [11]
Sulf	[24] [25]	[10] [11]
Stibiu	[24] [25]	[24] [25] [10] [11]
Staniu	[18] [22]	—
Uraniu	[23]	—
Vanadiu	—	[25]
Zinc	—	[24] [25]



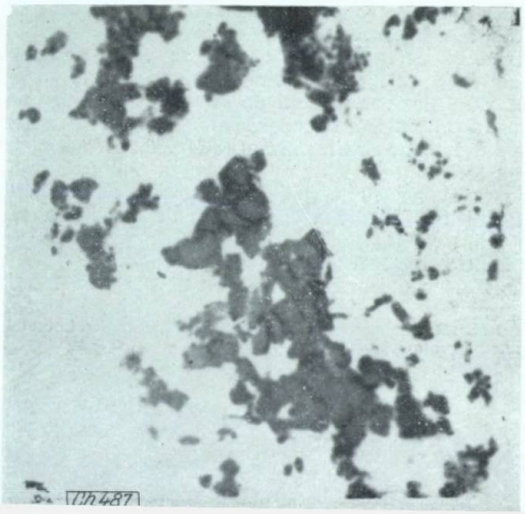
A



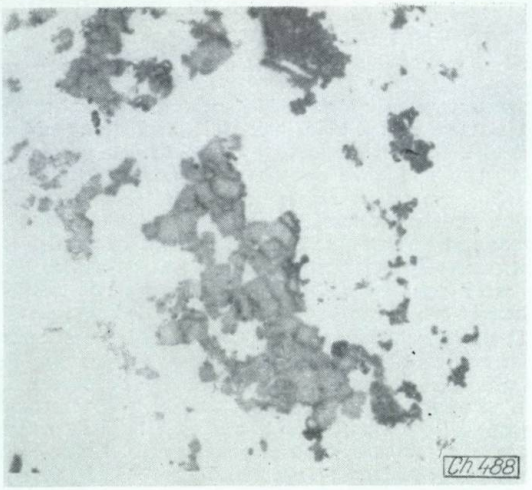
1



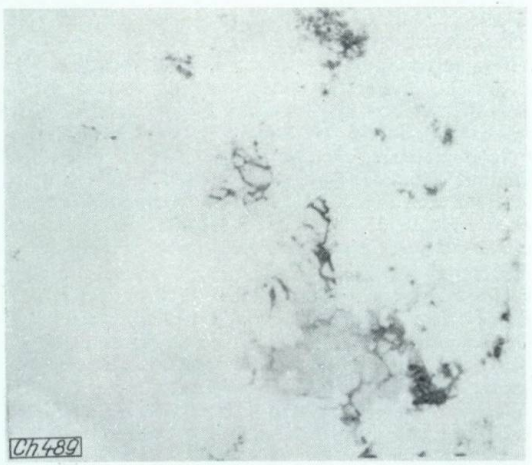
2



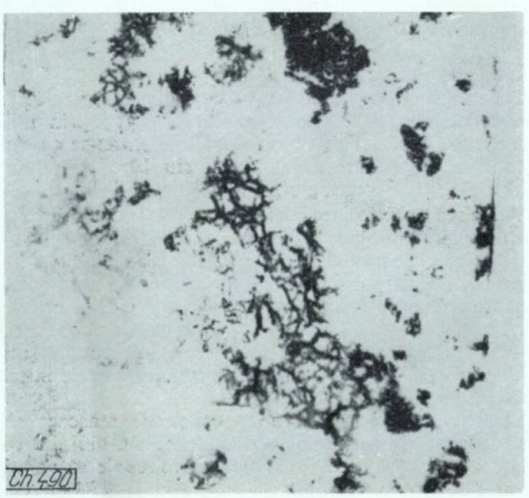
3



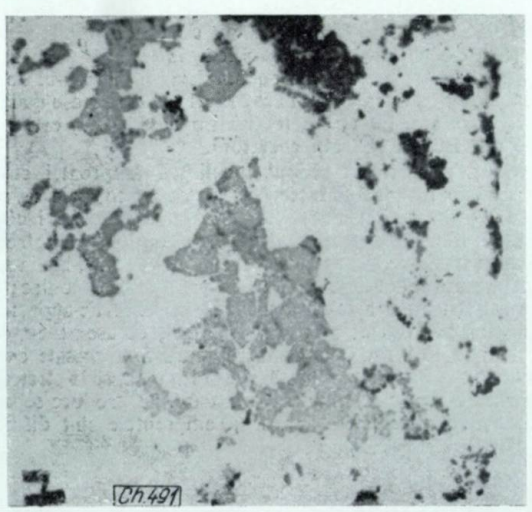
4



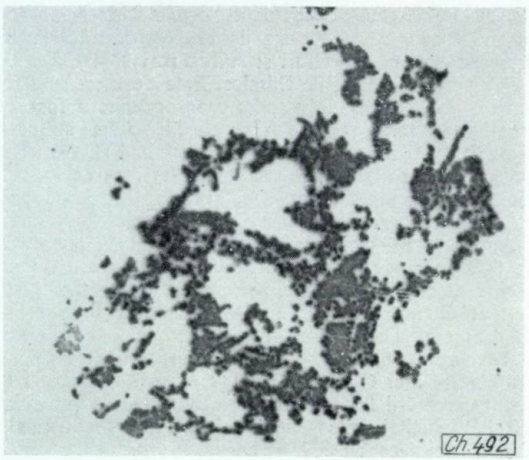
5



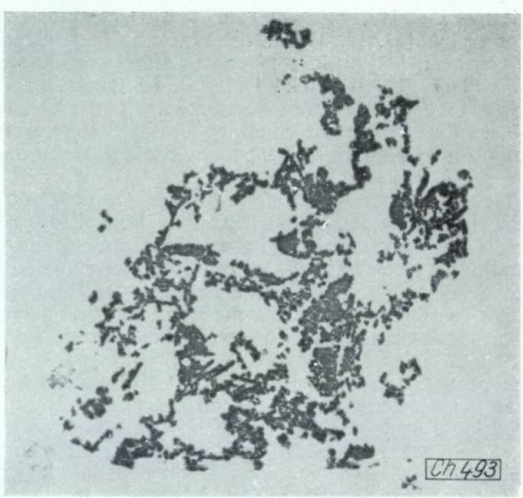
6



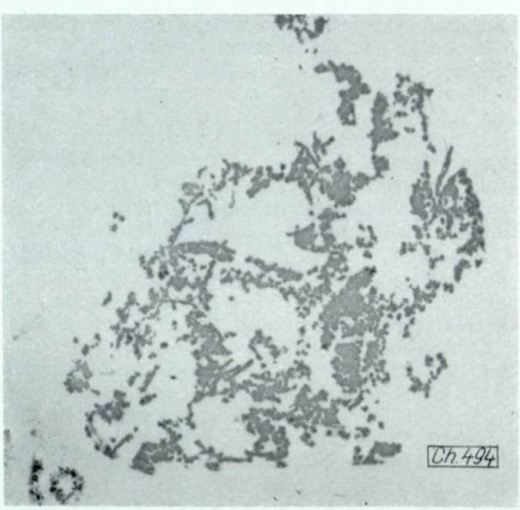
7



8



9



10

Fig. 3. *Proba A:* electrogramele 1—7. Compoziţia mineralogică: pirită, calcopirită, blendă şi galenă. Calcopirita apare pe fisurile piritei şi între cristalele de pirită sub formă de benzi subţiri. *Proba B:* electrogramele 8—10. Compoziţia mineralogică: pirită, blendă, galenă şi calcopirită. Calcopirita apare sub formă de cristale mici neregulate în masa de cuarţ şi la contactul dintre cuarţ şi sulfuri.

fața rocii, adică tocmai ceea ce nu poate fi apreciat prin examenul microscopic. Au fot examinate electrografic aproximativ 3 elemente native, 37 sulfuri și sulfosăruri și 4 oxizi, identificîndu-se peste 15 elemente chimice. Este de menționat că prin aplicarea, de exemplu, a metodei cromografice a fost posibilă diferențierea cîtorva serii de minerale din clasa sulfosărurilor cu proprietăți fizice și optice apropiate [10, 11]. De asemenea, electrografia constituie — în cazul studierii caracterelor structurale ale mineralelor — cel mai simplu și comod procedeu față de celelalte procedee, bazate pe utilizarea de reactivi corosivi. Aplicarea electrodizolvării permite ca developarea texturii să se facă în etape, la regimul dorit de reglare a timpului de acțiune a atacului electrolitic, respectiv a intensității de curent, și să poată fi controlată secțiunea la microscop în mod succesiv. În felul acesta, cele mai fine detalii structurale, care pot să dispară în cursul atacului cu reactivi corosivi, sînt prinse prin atacul electrolitic. Grassely [12] a folosit această tehnică în cazul cercetării texturii calcocitului, luzonit-famantinitului, bornitei, nichelitei, calcopiritei, galenei și arseno-piritei, obținînd rezultate deosebit de interesante.

Dintre lucrările mai importante asupra utilizării metodei electrografice la analiza minereurilor, citățm pe acelea ale lui Jirkovsky [13, 14], Gutzeit [15], Holmes [16], Grassely [17, 18, 19], Stemprok [22], Chervet și Pierrot [23] și, în mod special, tezele de doctorat ale lui Hyller [24] și Nakhla [25]. În tabela 1 s-a notat referința bibliografică pentru fiecare element în parte, în care se găsesc descrise detaliat condițiile obținerii electrogramelor, precum și a cromogramelor pentru unele minerale rău conducătoare de electricitate.

Trebuie subliniat că, în afară de utilitatea pe care o poate avea metoda electrografică în lămurirea unor situații mineralogice, chiar numai prin aplicarea experienței acumulate în literatura de specialitate pînă în prezent, este posibil să se lărgească domeniul de acțiune a metodei prin detectarea, de exemplu, a altor elemente minore sau accesorii mineralelor sau prin examinarea altor minerale bine conducătoare de electricitate.

Recent, Chervet și Pierrot [23] și Grassely [19] au făcut încercări pentru aplicarea semicantitativă a metodei, obținînd unele rezultate. În rezolvarea problemei menționăm că ar putea fi utilizate diferitele procedee elaborate pentru aliaje [26, 27, 28, 29].

Metoda electrografică a fost folosită de noi la analiza calitativă a unor minerale din clasa sulfurilor și sulfosărurilor. Rezultatele interesante obținute au determinat prezentarea acestei metode, nefolosite încă în țara noastră, subliniind totodată largile posibilități de cercetare ale metodei.

Un aparat electrografic model «electrograf sandvich», foarte simplu în raport cu diversele modele descrise în literatura de specialitate, poate fi confecționat din două plăci de aluminiu, o greutate de plumb de 6 kg («cărămida radiochimistului»), o bucată de plastilină sau de fetru capsulată în staniol și busola de lucru a geologului (fig. 2). Eșantionul de minereu este fixat în «plastilină conducătoare» (plastilină amestecată cu pilitură de aluminiu).

Cu ajutorul aparatului se realizează, prin intermediul stratului de plastilină, respectiv fetrului, în condițiile asigurării orizontalității controlate cu ajutorul busolei, aceeași presiune pe întreaga suprafață a șlifului. Defectul acestui electrograf, ca de altfel al tuturor modelelor descrise în literatură, constă în aceea că nu se realizează aceeași presiune de la un eșantion la altul, datorită variației geometriei eșantioanelor; apăsarea greutății de plumb se exercită pe întreaga suprafață a eșantionului cercetat. Variația presiunii face ca aparatul descris să nu permită obținerea de date semicantitative. Avînd în vedere imposibilitatea realizării unei suprafețe standard a șlifului, autorii propun utilizarea unei suprafețe standard a anodului, ceea ce asigură presiunea standard. În acest sens s-a înlocuit plăcuța anod de aluminiu cu un anod circular din aluminiu avînd diametrul de 10 mm, iar pentru realizarea presiunii s-a folosit o greutate de 2 kg.

Menționăm că obținerea de electrograme comparaoile, care să conducă la date semicantitative, depinde, în afară de presiune, și de următorii factori: tensiunea, intensitatea, timpul de electroliză, natura electrolitului, condițiile de colorare și gradul de umiditate a hîrtiei-suport. În ceea ce privește acțiunea ultimului factor, trebuie subliniat că acesta are o deosebită importanță asupra calității electrogramei. S-a constatat că se obțin amprente cu marginile bine conturate numai prin eliminarea cît mai completă a excesului de umiditate din stratul de gelatină. În acest scop a fost folosită tehnica presării hîrtiei-suport, îmbibată cu electrolit, între două hîrtii de filtru, sub acțiunea greutății de plumb folosite în instalația electrografului. Pentru obținerea unui grad de umiditate standard al hîrtiei-suport, trebuie ca aceasta (hîrtie fotografică fixată, folosită drept hîrtie-suport) să fie imersată în baia de electrolit timp de 15 min. S-a constatat că numai după 15 min variația rezistenței electrice a hîrtiei nu mai depinde de timpul de imersie.

Se precizează că pentru obținerea de date semicantitative este necesar ca toți factorii menționați să acționeze în condiții standard în afară de factorul intensitatea de curent. Considerăm că este indicat chiar ca intensitatea de curent să nu constituie o mărime standard, așa cum în mod nejustificat procedează diferiți cercetători, deoarece acest factor constituie o măsură a capacității de electrodizolvare a mineralelor. Șuntarea circuitului electric falsifică tocmai comportarea la electroliză a mineralelor, ceea ce are un rol important în precizarea naturii acestora.

Alegerea condițiilor de colorare trebuie făcută corespunzător elementului chimic de determinat, folosindu-se fie reactivii electrografici descriși în literatura de specialitate, fie oricare dintre reactivii de culoare folosiți în analiza în picătură. În acest scop trebuie acordată atenție alegerii electrolitului și modului de acțiune optim al reactivului de culoare: ca baie de developare sau ca reactiv «fixat». Se exemplifică alegerea de reactivi făcută de noi în cazul colorării fierului și cuprului la examinarea unor eșantioane de pirită și calcopirită.

Pentru colorarea fierului se menționează următoarele: folosindu-se drept electrolit soluția de 0,1 *M* Na_2SO_4 și ca reactiv de culoare soluția de ferocianură de potasiu 5% + fericianură de potasiu 5% (1+1) (ca baie de colorare), se obține o diferențiere a coloraței fierului de cupru, relativ cea mai bună în cazul utilizării acestor reactivi (electrograma 1 și 9).

Sarea de sodiu a acidului cromotropic dă rezultate bune ca reactiv «fixat», utilizîndu-se ca electrolit o soluție de 0,1 *M* NaCl (electrograma 8).

Tironul și acidul sulfosalicilic dau rezultate bune ca reactiv «fixat» numai prin folosirea ca electrolit a soluției 0,1 *M* $NaNO_3$ avînd *p*H-ul = 2, realizat prin adaos de soluție diluată de acid azotic (electrograma 2, respectiv 3).

La colorarea cuprului s-au observat următoarele:

Cele mai bune rezultate au fost obținute prin utilizarea acidului rubeanic ca baie de colorare, folosindu-se ca electrolit o soluție de tartrat de sodiu și potasiu 10% cu conținut în amoniac (1:20) (electrograma 6).

Folosirea α-benzoinoximei duce chiar în mediul de tartrat amoniacal la amprente mai puțin nete decît acidul rubeanic (electrograma 5); neutilizarea tartratului de sodiu și potasiu ca agent de mascare pentru fierul feric duce la amprente nesatisfăcătoare (electrograma 4 și 10).

Mascarea fierului feric cu fluorură de sodiu în cazul utilizării ferocianurii de potasiu 5% ca reactiv de culoare și a soluției 0,1 *M* $NaNO_3$ a dus la obținerea unor amprente interesante (electrograma 7).

În legătură cu utilizarea agenților de mascare se subliniază importanța ce trebuie acordată EDTA-ului, introdus în prezent în numeroase reacții în picătură. Trebuie să menționăm însă că încercările efectuate cu utilizarea EDTA-ului pentru mascarea, de exemplu, a fierului la colorarea selectivă a cuprului cu ferocianură și fericianură nu au dat rezultat; fierul se găsește în electrodizolvatul absorbit în hîrtie atît în stare ferică cît și în stare feroasă practic necomplexabilă la *p*H-ul de colorare. Desigur că în cazul cînd elementul chimic nu are mai multe stări de oxidare, iar starea redusă nu deranjează, este posibil să fie util EDTA sau alți chelatoni.

Menționăm că în scopul localizării amprentei cuprului și fierului au fost făcute încercări, de asemenea, prin separarea electrolitică în mediul amoniacal a electrodizolvatului obținut. Procedeul folosit a fost următorul: după obținerea electrodizolvatului pe hîrtia-suport îmbibată cu $NaNO_3$ 0,1 *M*, hîrtia-suport a fost expusă mai multe minute la vapori de amoniac; peste hîrtia astfel tratată a fost așezată o a doua hîrtie-suport (strat de gelatină pe strat de gelatină) îmbibată, de asemenea, cu soluție $NaNO_3$ 0,1 *M*. Cele două hîrtii au fost presate cu grijă cu ajutorul greutății de plumb și apoi introduse în electrograf; electroliza a fost efectuată în continuare. Se produce separarea cantitativă a cuprului de fier, însă amprentele sînt difuze. Se

apreciază că acest procedeu ar putea fi folosit şi în cazul separării cobaltului şi nichelului de fier, în sensul că ar permite comod determinarea semicantitativă a compoziţiei mineralelor prin prelucrarea descrisă a hîrtiilor-suport şi asocierea cu metode de microdozare (metode colorimetrice, polarografice, cromatografice, activare prin neutroni). Este posibil ca prin folosirea din electrografie numai a tehnicii de electrodizolvare, combinată cu metode de microdozare sensibile, să se realizeze noi posibilităţi de cercetare a compoziţiei mineralelor.

Lucrarea constituie o încercare de ilustrare a posibilităţilor de cercetare a mineralelor cu ajutorul metodei electrografice, fără a reuşi să exprime pe deplin aceasta; ea subliniază însă măsura în care metoda poate să ajute mineralogului în rezolvarea problemelor sale. De altfel, aplicarea metodei la nivelul cerinţelor mineralogice din ţara noastră va contribui la lărgirea posibilităţilor ei de cercetare şi la perfecţionarea aparaturii şi tehnicii de lucru.

Bibliografie

1. Yagoda, H. În: Ind. and Eng. chem (analyt. ed.). **15**, 1943, p. 135.
2. Comerzan, O. şi Goldhaar, I. În: Rev. Chim. nr. 3, martie 1957, p. 201.
3. Medianu, B., Manu, V., Butaliu, D., şi Kopony, V. În: Rev. Chim. **9**, nr. 2, febr 1958, p. 103.
4. Glazunov, A. În: Chimie et Ind. nr. spec. 1929, p. 425.
5. Baumann, R. În: Metalurgie nr. 3, mart 1906, p. 416.
6. Heyn, E. În: Stahl u. Eisen **26**, 1906, p. 8.
7. Gutzeit, G., Gysin, M., şi Galopin, R. În: Compt. rend. Soc. Phys. Hist. Nat. Geneve, **50**, 1933, p. 192.
8. Jirkovsky, R. În: Baňsky Svet **11**, 1932, fasc. 2 şi 3; Chem. Ing. News **10**, 1932, p. 26.
9. Wenger, P., Gutzeit, G., şi Hiller, Th. În: Compt. rend. Soc. Phys. Hist. Nat. Geneve, **51**, 1934, p. 63.
10. Gutzeit, G. şi Galopin, R. În: Compt. rend. Soc. Phys. Hist. Nat., Geneve, **51**, 1934, p. 53.
11. Galopin, R. În: Compt. rend. Soc. Phys. Hist. Nat., Geneve, **52**, 1935, p. 252.
12. Grassely, Gy. În: Acta mineralogica petrographica, nr. 6, iul 1952, p. 50.
13. Jirkovsky, R. În: Mikrochemie, **15**, 1934, p. 331.
14. Jirkovsky, R. În: Zavodskaia Labor. **22**, 8, 1956, p. 898.
15. Gutzeit, G. În: Am. Inst. Min. Eng. Techn. Publ. 1942, p. 1457.
16. Holmes, R. J. În: Bull. Geol. Soc. Amer. **58**, 1947, p. 306.
17. Grassely, Gy. În: Acta Mineralogica petrographica, nr. 5, mai 1951, p. 67.
18. Grassely, Gy. În: Acta Geologica Acad. Sci. Hungarica, nr. 1 ian 1952, p. 79.
19. Grassely, Gy. În: Acta Mineralogica petrographica, nr. 10, oct 1957, p. 19.
20. Stemprok, M. În: Chem. Listy **45**, 1951, p. 456.
21. Stemprok, M. În: Chemie der Erde, nr. 5, mai 1953, p. 232.
22. *** În: Chem. Analityczna, Warszawa, nr. 4, apr 1959, p. 891.
23. Chervet, J. şi Pierrot, R. În: Bull. Soc. Franc. Mineral. et Cristal. 77, 1954, p. 611.
24. Hiller, Th. Sur l'aplication de la méthode des empreintes à la mination des mineraux opaques en section polie, Thèse, Zürich, deter- 1937.
25. Williams, D. şi Nakchla, F. M. În: Bull. Inst. Min. Metall. **60**, nr. 7, iul 1950–51, p. 257.
26. Glazunov, A. şi Krivochlavy, J. În: Z. Physikal. Chem. **14**, 1932, p. 373.
27. Hermance, H. W. şi Wadlow, H. V. În: A.S.T. Spec. Techn. Publ. nr. 98, 1949, p. 12.
28. Stephen, W. I. În: Mikroch. Acta, nr. 10, oct 1956, p. 1531.
29. Brown, C. L. şi Kirk, P. L. În: Mikroch. Acta, nr. 11, noiem 1956, p. 1593.

Folosirea analizei termice diferenţiale la caracterizarea unor materii prime utilizate în industrie

Gh. Gîţă şi Elena Gîţă*

În aprecierea valorii unui zăcămînt, de multe ori nu este suficientă numai determinarea compoziţiei chimice a minereurilor sau rocilor care alcătuiesc zăcămîntul, deoarece în procesul de extracţie a metalelor sau a componentelor utile este importantă şi forma sub care se prezintă componentele respective. Astfel, pentru o probă de bauxită, în care diasporul este însoţit de caolin şi material steril, la extragerea aluminiului interesează numai aluminiul existent sub formă de oxizi, alumina, care aparţine silicaţilor, neintrînd în procesul de extracţie. În astfel de cazuri este necesar să se cunoască repartiţia aluminiului din probele de zăcămînt între forma oxid şi forma silicat, şi acest lucru se precizează de obicei prin determinări fizico-chimice: analize de raze X, analize termogravimetrice, analize termice diferenţiale etc.

Analiza termică diferenţială prezintă avantajul unei analize relativ simple, comodă şi rapidă, care dă indicaţii preţioase asupra structurii mineralogice a materialului supus analizei, chiar dacă materialul are dimensiuni coloidale.

Metoda constă în măsurarea, cu ajutorul a două termocuple, a unei diferenţe de temperatură între proba cercetată şi un material inert (de obicei Al_2O_3 calcinat), introduse în alveolele unui bloc metalic sau seramic. Blocul de probe este aşezat într-un cuptor încălzit cu o viteză uniformă de 12–16°C/min. Cele două termocuple arată o diferenţă de temperatură cînd în proba analizată are loc o absorbţie sau o degajare de căldură. Diferenţele de temperatură sînt înregistrate în funcţie de temperatura cuptorului, care este măsurată cu ajutorul unui termocuplu aşezat într-o a treia alveolă din blocul de probe. În diagrama Δt, funcţie de temperatură, poziţia şi mărimea buclei termice diferenţiale sînt caracteristice pentru fiecare mineral, suprafaţa dintre linia de nul şi bucla termică fiind proporţională, în anumite condiţii de regim termic, cu conţinutul în mineral activ din proba de analizat.

Pentru lucrarea prezentă a fost folosită o instalaţie de analiză termică diferenţială cu un bloc de probe de oţel inoxiterm de formă cubică, cu latura de 20 mm, cu termocuple

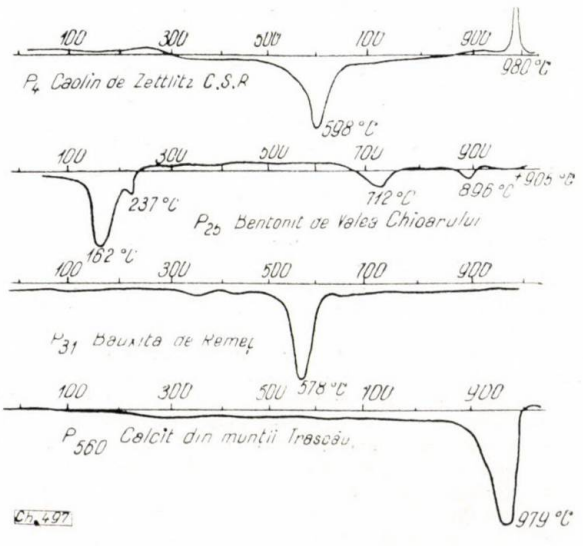


Fig. 1. Curbele termice diferenţiale folosite în etalonarea aparaturii.

chromel-alumel, cu diametrul firului de 0,7 mm, utilizînd o viteză de încălzire a cuptorului de 14 ± 1°C/min. Pentru verificarea şi etalonarea aparaturii [3, 4, 7, 8] au fost folosite probele P_4 caolin de Zehlitz (Republica Socialistă Cehoslovacă),

* Centrul de pedologie şi agrochimie şi Comitetul geologic-Bucureşti.

P_{25} bentonită de Valea Chioarului, P_{31} bauxită de Remeţ şi P_{560} calcit din Munţii Trascău. Curbele termice diferenţiale ale acestor patru minerale sînt prezentate în figura 1. Se observă că la caolin apar două efecte termice, unul endoterm la 598°C şi altul exoterm la 980°C. P_{25} montmorillonitul de Valea Chioarului are patru efecte endotermice, la 162, 237, 712 şi 896°C, şi un efect exoterm slab, la 905°C. P_{31} bauxită de Remeţ prezintă două efecte endoterme, unul puţin dezvoltat la 374°C şi altul

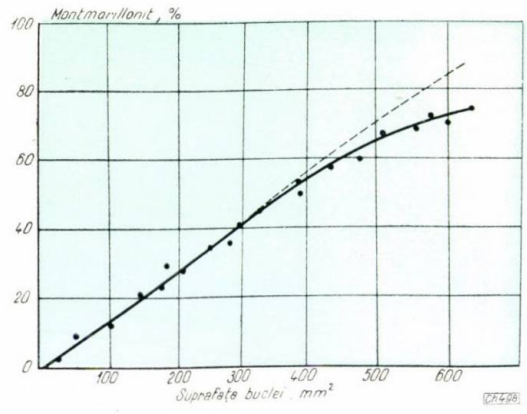


Fig. 2. Curba de etalonare pentru calcularea concentraţiei montmorillonitului în funcţie de suprafaţa buclei termice diferenţiale.

accentuat la 578°C. P_{560} calcit de Trascău are un singur efect puternic endoterm, la 979°C.

Pentru analize cantitative, cele mai exacte rezultate se obţin cînd se corelează concentraţia în componenţa activă c cu suprafaţa s, limitată de bucla termică şi linia de nul [1, 4, 7]. În numeroase cazuri, punctele funcţiei $c = f(s)$ sînt coliniare pe porţiunea iniţială a curbei pînă la un conţinut de 30—40% component activ în probă. Din acest motiv se obişnuieşte ca în analizele cantitative să se dilueze probele concentrate cu material termic inert, folosindu-se în acest scop substanţa de comparaţie (în general Al_2O_3 calcinat), deoarece în acest caz se compensează parţial diferenţele de temperatură produse de deosebirile între căldurile specifice ale probelor de analizat şi ale substanţei inerte de comparaţie.

Trebuie subliniat că dimensiunea particulelor, gradul de cristalizare a probelor, viteza de încălzire, viteza de difuzie şi evacuare a componentelor gazoase (bioxid de carbon, vapori de apă etc.) din blocul de probe, gradul de tasare a celor două probe în alveolele blocului, natura materialului folosit la diluarea probelor etc. pot duce la erori importante în determinările cantitative.

Cu toate dificultăţile întîmpinate, se pot obţine rezultate analitice, cu condiţia ca pentru dozări cantitative să se aleagă, dintre efectele termice caracteristice mineralului cercetat, acel efect care are cele mai puţine interferenţe. De exemplu, pentru determinarea conţinutului în montmorillonit al unui nisip bentonitic se va alege ca buclă termică analitică efectul de la 700—720°C [5, 7, 8]. Nisipul bentonitic este mojarat fin, astfel încît să treacă în întregime prin sita de 0,1 mm. Ca scală de etalonare se va folosi montmorillonitul separat din acelaşi zăcămînt, care va fi diluat cu fracţiunea < 0,06 mm, obţinută din nisipul bentonitic. Ca material inert a fost folosită tot această fracţiune, < 0,06 mm, din nisipul bentonitic. Din figura 2 se observă că, pînă la un conţinut de circa 25% montmorillonit, curba care reprezintă concentraţia în funcţie de suprafaţa buclei poate fi asimilată cu o linie dreaptă. Pentru aprecierea conţinutului probelor în montmorillonit s-au folosit, de asemenea, capacitatea de schimb cationic [2] şi conţinutul în fracţiunea coloidă. Compararea rezultatelor obţinute prin cele trei metode se poate face pe baza tabelei 1. Dacă se admite pentru montmorillonitul din acest zăcămînt o capacitate de schimb cationic de 110 m ech v./100 g material şi se consideră fracţiunea coloidă alcătuită în întregime din montmorillonit, aşa cum rezultă din analiza termică diferenţială, se constată că cele trei metode dau valori concordante. Metoda termică diferenţială dă valori concordante cu cele două metode chiar la cantităţi mari de montmorillonit, cînd este folosită metoda de diluare cu material de comparare.

Cînd montmorillonitul este însoţit de alte minerale argiloase, analiza termică diferenţială este singura metodă expeditivă care dă rezultate bune.

În practică, cu ajutorul analizei termice diferenţiale se poate aprecia puritatea eşantioanelor analizate, sortînd probele cu puritate mare şi conţinut ridicat în montmorillonit şi

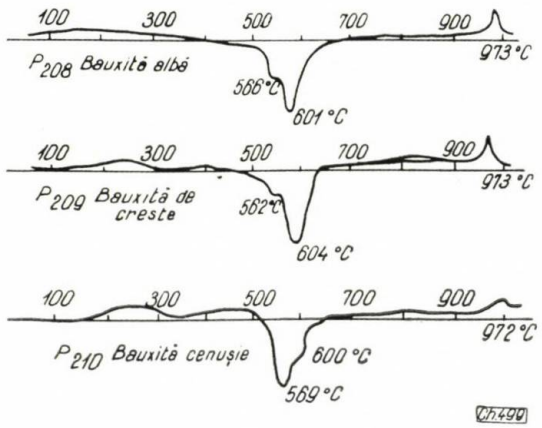


Fig. 3. Analiza termică diferenţială a unor bauxite naturale.

executînd astfel o exploatare raţională şi economică a zăcămîntului.

Cînd bucla termică diferenţială aleasă ca efect termic analitic interferă cu efectele termice ale celorlalte minerale din amestec, se pot totuşi efectua determinări semicantitative.

În figura 3 se prezintă trei tipuri de bauxite din acelaşi zăcămînt, P_{208} bauxită albă omogenă, P_{209} bauxită de creste şi

Tabela 1

DETERMINAREA CONŢINUTULUI ÎN MONTMORILLONIT AL UNUI NISIP BENTONITIC

Proba	Montmorillonit prin ATD, %	Capacitatea totală de schimb m echiv./100 g	Fracţiunea sub 0,002 mm, %
1 547	40±2,2	47,61	42,1±2,7
1 636	9,2±0,6	9,22	8,9±1,8
1 832	12,5±1,4	13,45	12,7±1,5
2 042	42,3±1,9	43,18	36,5±2,4
2 240	3,1±0,7	3,28	2,6±0,9
2 758	17,3±1,8	19,07	16,8±2,1
2 917	21,7±2,3	23,45	19,9±1,7

P_{210} bauxită oolitică cenuşie închis. În toate cazurile, bucla termică a diasporului de la 575—580°C interferă cu bucla caolinitului de la 595—600°C. Cînd se fac amestecuri sintetice de diaspor şi caolinit se observă că suprafaţa buclei cumulate a celor două minerale scade o dată cu micşorarea conţinutului de diaspor, vîrful maxim deplasîndu-se de la 567 la 604°C (tabela 2). Se poate trasa o diagramă $c = f(s)$, cu ajutorul căreia se poate determina conţinutul în diaspor al unei probe. Rezultatele analitice sînt semicantitative, deoarece unei variaţii mici în suprafaţa buclei termice îi corespunde o variaţie mare în compoziţia eşantionului, iar fluctuaţia valorilor ajunge pînă la aproximativ 7,5%. În plus, gradul de cristalizare a probei, precum şi dimensiunea particulelor produc variaţii însemnate în poziţia şi mărimea buclei termice.

Pentru aprecierea conţinutului bauxitelor în diaspor a fost utilizată şi analiza microscopică. Compararea rezultatelor

termice cu rezultatele microscopice duce de cele mai multe ori la valori concordante (tabela 3).

Deşi analiza termică diferenţială prezintă fluctuaţii mari, ea este preferabilă analizei microscopice, deoarece permite determinarea diasporului şi în eşantioanele de dimensiuni coloidale, ca de pildă la proba 300, acolo unde nu se pot efectua analize microscopice.

Tabela 2

VARIAŢIA EFECTELOR TERMICE DIFERENŢIALE LA AMESTECURI DIASPOR-CAOLINIT

Conţinut în diaspor, %	Poziţia vîrfului		Suprafaţa buclei termice, mm²
	diaspor, °C	caolinit, °C	
0	—	604	396±12
10	561	604	405±15
25	565	601	424±11
50	567	598	447±16
75	569	597	475±18
90	574	588	488±13

Practic, prin analiză termică diferenţială se pot alege, pe baza datelor analitice, bauxitele cu conţinut mare în diaspor şi se poate dirija exploatarea unui zăcămînt în mod economic, îndrumînd raţional materia primă în diversele sectoare industriale: extragerea aluminiului, industria cimentului, industria ceramică etc.

Concluzii

Analiza termică diferenţială constituie un mijloc preţios pentru caracterizarea unor minerale şi roci utilizate în industrie. Poziţia şi suprafaţa buclelor termice caracterizează fiecare mineral, care poate fi recunoscut relativ uşor după curba sa termică diferenţială. În condiţii standard există o corelaţie liniară între concentraţia în component activ din probă şi suprafaţa buclei termice. Această relaţie dă posibilitatea execu-

tării unor dozări simple şi relativ exacte ale unui component activ, cu condiţia ca să se aleagă pentru analiza cantitativă o buclă termică bine dezvoltată şi lipsită de interferenţe. Astfel în cazul determinării montmorillonitului din nisipuri bentonitice, rezultatele prezintă erori relative de 5—10%.

Cînd efectele termice ale celorlalte componente interferă cu bucla termică diferenţială aleasă ca efect analitic, se pot

Tabela 3

COMPARAŢIE ÎNTRE DETERMINAREA TERMICĂ ŞI MICROSCOPICĂ A DIASPORULUI DIN BAUXITE

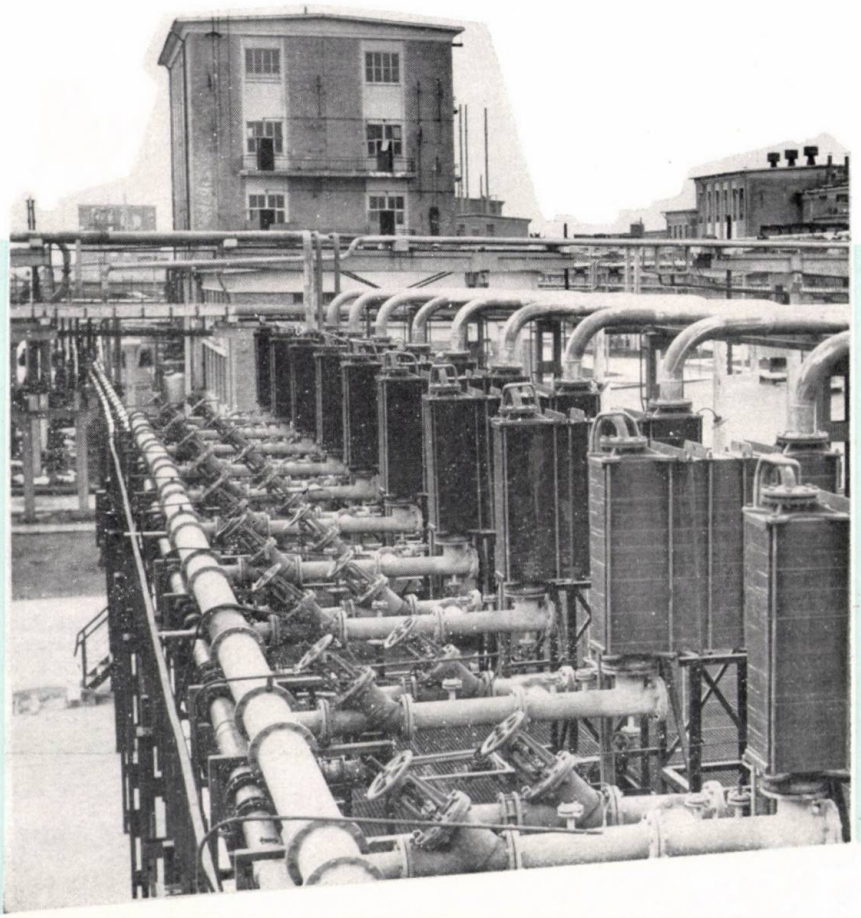
Proba	Conţinutul în diaspor microscopic, %	Conţinutul în diaspor prin ATD, %
208	25	28,2±4,2
209	20	17,5±2,5
210	65	63,1±6,5
300	—	23,7±3,7
314	45	41,3±4,2

executa analize semicantitative care, în cazul dozării diasporului din bauxite, prezintă erori relative de 5—15%.

Practic, prin analiza termică diferenţială se poate aprecia puritatea mineralelor, putînd astfel dirija raţional şi economic exploatarea unui zăcămînt.

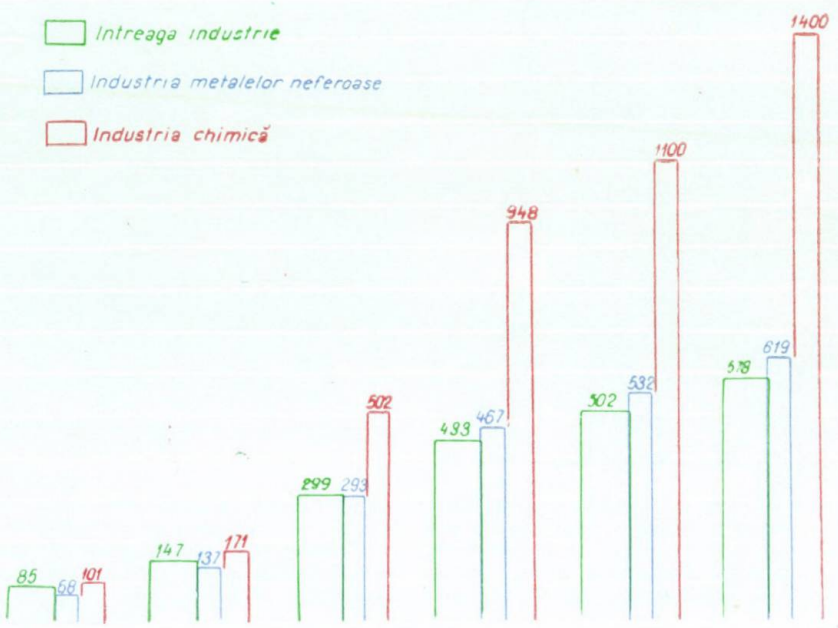
Bibliografie

1. Bruijn, N. şi Van der Marel. În: Geol. en Mijnbouw **16**, 1954, p. 69—83.
2. Cernescu, N. În: Studii tehn. şi econ. 5 C, 1939.
3. Gîţă, Gh. În: Rev. Chim. nr. 5, mai 1958, p. 313—316.
4. Gîţă, Gh. şi Gîţă, El. Determinarea mineralelor carbonatice prin analiză termică diferenţială (manuscris).
5. Kerr, P. F. şi Kulp, J. L. În: Amer. Mineral. **33**, 1948, p. 387—419.
6. Mackenzie, R. C. În: Compt. Rend. **19**, nr. 18, 1952, p. 183—196, Alger.
7. Mackenzie, R. C. The differential thermal investigation of clays, 1957, London.
8. Sedleţki, I. D. În: Inst. Dokuceaev, Acad. U.R.S.S., **4**, 1945, p. 1—27.

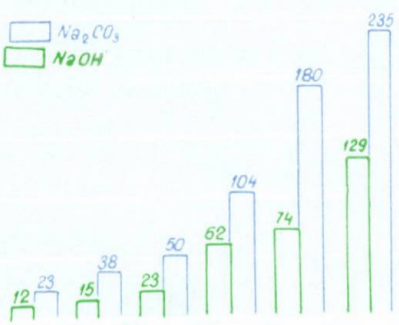


Combinatnl chimic Borzeşti — Secţia de absorbţie a acidului clorhidric.

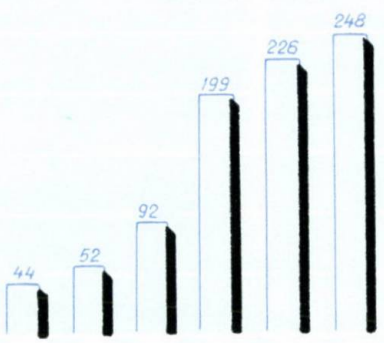
Dinamica producției industriale în perioada 1938—1961
(1938=100)

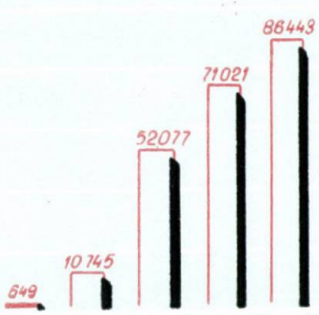


Dinamica producției de produse sodice în perioada 1938—1961 mii t

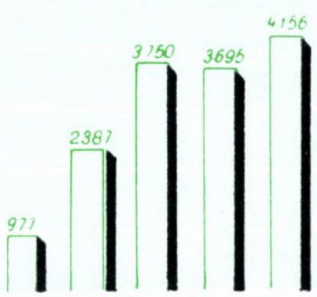


Dinamica producției de acid sulfuric în perioada 1938—1961 mii t





Dinamica producției de îngrășăminte chimice în perioada 1938—1961 t substanță activă



Dinamica producției de coloranți organici de sinteză în perioada 1938—1961 t

NOUTĂȚI tehnico-științifice

Pentru producția hidrogenului la un nivel de 300 m^3/h s-a realizat recent o instalație mobilă ce folosește ca materie primă amoniacul anhidru. Fabricarea hidrogenului într-o asemenea instalație comportă două faze, și anume: disocierea amoniacului în hidrogen și azot și separarea celor două gaze prin difuzarea lor printr-o membrană confecționată dintr-un aliaj de paladiu.

★

În fabricația manganului se fac numeroase încercări pentru utilizarea catozilor de titan, întrucît de pe aceștia marganul depus se separă mult mai ușor decît de pe catozii confecționați din oțeluri inoxidabile sau din Hastelloy C.

★

Recent a fost construită o fabrică de amidon în întregime automatizată, care va funcționa trei luni pe an. În această perioadă va prelucra 20—30 000 t cartofi, producînd 4 000—4 500 t amidon. Personalul de deservire a acestei fabrici este de numai 12 oameni.

★

Pentru recuperarea particulelor de minereuri avînd diametrul de sub un micron, s-a pus recent la punct un procedeu denumit de ultraflotație. În acest scop, la procedeele uzuale de flotație care permit recuperarea particulelor avînd un diametru mai mare de 50 microni, se adaugă un agent « purtător» fin măcinat. Agentul « purtător» are proprietatea să atragă particulele foarte fine de minereu și apoi să înglobeze bule de aer, cu ajutorul cărora acestea sînt antrenate. Ca agent purtător se folosește o argilă tratată pentru a fi muiabilă cu apă și cu uleiul folosit în flotație. Prima aplicație industrială a acestui procedeu de ultraflotație a avut loc la o uzină de caolin, la care se punea problema eliminării a circa 2% din impuritățile titanifere, ce se găseau sub forma unor particule de ordinul micronului. Ca agent « purtător» s-a folosit o argilă pregătită în acest scop, cu un consum specific de 180—360 kg pe tona de caolin.

★

Recent au fost publicate informații suplimentare în legătură cu noile metode de preparare directă a hidrurilor metalice complexe, cu randamente aproape cantitative și cu un înalt grad de puritate. Procedeele folosite pînă acum la prepararea hidrurilor metalice complexe constau din punerea în reacție a unei hidruri alcaline, ca, de exemplu, hidrura de litiu, cu o clorură metalică, cum ar fi clorura de aluminiu. În aceste procedee, pentru fiecare moleculă de hidrură metalică complexă obținută, rezulta ca subprodus trei molecule de clorură de litiu.

Noul procedeu de preparare discontinuu a hidrurilor metalice complexe permite prepararea acestor hidruri în trei pînă la opt ore, în funcție de solventul utilizat și de condițiile de temperatură la care se lucrează.

Procedeul constă în introducerea într-o autoclavă a celor două metale, de exemplu sodiu și pulbere de aluminiu, într-un solvent care poate fi o hidrocarbură aromatică sau alifatică sau eteri și hidrogenarea masei de reacție sub presiune.

Din punct de vedere practic, hidrura de sodiu și aluminiu este un agent de reducere tot atît de bun ca și hidrura de litiu și aluminiu folosită pînă acum.

★

Pentru o instalație nouă de fabricare a sulfatului de amoniu folosind ca materie primă amoniacul rezultat la cocserie, se utilizează instalații de saturare prin stropire. Spre deosebire de vechile instalații, în care gazele amoniacale barbotau printr-un bazin conținînd soluție de acid sulfuric și în care era necesar un consum mare de energie pentru a imprima gazelor amoniacale o presiune suficientă, în acest procedeu gazele amoniacale trec prin niște turnuri de spălare—saturare în contracurent cu o soluție de acid sulfuric, care este distribuită prin stropire. Instalația descrisă dispune de două saturatoare avînd fiecare o capacitate de 1 500 000 Nm^3/zi, o instalație de cristalizare, două centrifuge continue și un uscător tunel. Capacitatea de producție zilnică a acestei instalații este de 50 t sulfat de amoniu.

★

O îmbunătățire a procedeului de preparare a acidului tereftalic pornind de la anhidridă sau de la acid ftalic și trecerea acestuia în sare de potasiu, urmată de izomerizarea ftalatului în tereftalat de potasiu constă din valorificarea ftalatului monopotasic rezultat ca subprodus. Această valorificare constă în introducerea ftalatului monopotasic într-o soluție apoasă de tereftalat dipotasic.

Prin încălzirea amestecului se obțin tereftalat monopotasic și ftalat dipotasic. Se adaugă apoi anhidridă ftalică sau acid ftalic cu ajutorul cărora tereftalatul monopotasic este transformat în acid tereftalic și în ftalat monopotasic prin încălzire. Acesta din urmă este reciclat în timp ce ftalatul dipotasic este transformat în acid tereftalic prin izomerizare.

★

Pe baza unor lucrări efectuate timp de cîțiva ani într-o instalație-pilot, recent s-a trecut la fabricarea pe scară industrială a unui nou pigment, galbenul de nichel și de titan. Una dintre caracteristicile cele mai importante ale acestui nou pigment este marea sa stabilitate. Încercările de expunere îndelungată la agenți atmosferici au dovedit că vopselele ce conțin acest pigment nu se fărîmițează în timp.

Primele faze la prepararea acestui pigment sînt similare cu cele de la prepararea albului de titan. Ilmenita este fin măcinată în mori cu bile și apoi tratată cu acid sulfuric și cu apă pentru obținerea unei suspensii de sulfat de titan și de sulfat de fier. Sulfații sînt apoi dizolvați în apă, ionul feric este redus la ion feros prin adiție de fier și, după răcire, sulfatul feros cristalizat este separat prin filtrare. Lichidul filtrat conținînd sulfatul de titan este concentrat și apoi hidrolizat

prin fierbere cu precipitarea bioxidului de titan, care este filtrat şi spălat.

Bioxidul de titan este introdus într-un vas, unde în prezenţa apei, sub agitare continuă, se adaugă o sare de nichel şi un compus al antimoniului. Pasta omogenă care se obţine este uscată şi apoi calcinată la 1 000°C. După calcinare, produsul obţinut este fin măcinat. Galbenul de nichel şi de titan, care se obţine în aceste condiţii, nu este un simplu amestec a trei pigmenţi, ci o combinaţie între oxidul de nichel, bioxidul de titan şi oxidul de antimoniu, rezistentă la temperaturi de peste 500°C, fără modificări permanente ale proprietăţilor sale caracteristice.

Acest pigment, rezistent la acizi, alcalii şi solvenţi, este recomandat la fabricarea lacurilor-email, pentru piesele supuse temperaturilor relativ ridicate.

Pe baza rezultatelor obţinute, în prezent se fac încercări cu alţi pigmenţi albaştri, bruni sau cenuşii cu proprietăţi asemănătoare galbenului de nichel şi de titan, tot pe bază de bioxid de titan.

★

Recent a fost realizat un nou copolimer acrilic, care serveşte ca agent emulsionant pentru pigmenţi, materiale abrazive sau pentru alte produse solide fin divizate. Acest copolimer poate fi, de asemenea, folosit şi ca agent stabilizant pentru un mare număr de suspensii apoase, ca detergenţii sau produsele tensioactive neionice. Prin proprietăţile sale, acest copolimer este asemănător cu gumele naturale sau cu derivaţii celulozici cu viscozităţi ridicate, solubili în apă. El se prezintă sub forma unei emulsii lăptoase, avînd pH = 3, densitatea 1,05 şi conţinutul în substanţă uscată 20%. Dacă această emulsie este diluată cu apă şi apoi neutralizată cu o bază minerală sau organică, soluţia se limpezeşte şi devine foarte vîscoasă. Astfel, după o diluare de 20 de ori a volumului iniţial cu apă şi neutralizare, viscozitatea creşte de peste 100 de ori faţă de cea a emulsiei iniţiale. Dacă copolimerul este din nou acidulat la un pH mai mic ca 6, el precipită.

★

Compuşii organici ai titanului sînt folosiţi la impermeabilizarea ţesăturilor în amestec cu ceruri în solvenţi ca tricloretilena, percloretilena sau fracţiuni petroliere.

După impermeabilizare, celelalte proprietăţi ale ţesăturilor nu se modifică.

★

Un nou tip de convertizor, care prezintă importante avantaje economice, a fost recent realizat pentru sinteza amoniacului. Noul aparat are succesiv zone de cataliză şi zone de schimb de căldură, care permit reglarea mult mai precisă a temperaturii pentru obţinerea unor condiţii de funcţionare optimă. Pentru stabilirea tuturor parametrilor necesari construirii noului convertizor, au fost studiaţi amănunţit parametrii de funcţionare ai diferitelor tipuri de convertizoare existente şi calculaţi cu ajutorul maşinilor de calcul electronice. Principalul avantaj al acestui convertizor constă în faptul că se realizează randamente optime în amoniac la temperaturi ce nu depăşesc 525°C, temperaturi ce permit o prelungire a duratei de utilizare a catalizatorilor în comparaţie cu cea a convertizoarelor folosite în industria amoniacului pînă acum.

★

În fabricarea izoprenului pornind de la fracţiunile C_5 provenind din rafinării, materia primă utilizată este un amestec de metil-2-buten-1 şi metil-2-buten-2.

În mod obişnuit, concentraţia globală în aceste două produse la o fracţiune C_5 provenită dintr-o instalaţie de cracare pentru fabricarea benzinei este de 24—25%.

Prima operaţie de purificare pentru separarea acestor două izoamilene constă din eliminarea fracţiunilor C_4 şi C_6, prin fracţionare. Apoi, izoamilenele conţinute în fracţiunea C_5 sînt absorbite cu o soluţie de acid sulfuric de 65%. Din soluţia de acid sulfuric izoamilenele sînt extrase cu ajutorul hidrocarburilor alifatice superioare $C_6 - C_7$, iar soluţia de acid sulfuric este reciclată în instalaţia de absorbţie a amilenelor. Din amestecul cu hidrocarburi $C_6 - C_7$, izoamilenele sînt separate prin distilare fracţionată, obţinîndu-se într-o concentraţie de peste 97%, concentraţie în care pot fi supuse dehidrogenării în vederea obţinerii izoprenului.

O altă variantă de separare a celor două izoamilene din soluţia de acid sulfuric constă din diluarea acestuia după absorbţie de la 65 la 48%. La această din urmă concentraţie, izoamilenele se separă din soluţia de acid sulfuric sub forma unei faze distincte. În acest procedeu, acidul sulfuric diluat la 48%, după separarea hidrocarburilor, este supus unei concentrări la 65% şi readus în circuit la absorbţie.

★

Recent a fost pusă la punct o nouă metodă de preparare a 19-nor-steroizilor, larg folosiţi în terapeutica modernă. Pentru obţinerea 19-nor-progesteronei se porneşte de la acetat de pregnenolonă, căruia i se adiţionează în mediu de dioxan acid hipobromos obţinut din *N*-bromacetamidă şi soluţie apoasă de acid percloric. În această fază se obţine 5α-brompregnan,-3β, 6β-diol-20-on-3-acetat. Acest compus este tratat apoi cu tetraacetat de plumb în benzen, pentru a se obţine bromepoxiderivatul. Printr-o hidroliză blîndă în mediu alcalin urmată de o oxidare cu trioxid de crom în soluţie apoasă de acid acetic C_3, acetatul trece în cetonă. Faza următoare constă din desfacerea legăturii brom-epoxi prin refluxarea cu pulbere de zinc în alcool izopropilic timp de 24 ore, obţinîndu-se Δ^5-C_{19}—alcoolul. Prin tratarea imediată a acestuia cu acid oxalic în etanol, se obţine dubla legătură conjugată cu grupa carbonil, specifică 19-hidroxiprogesteronei. Produsul este apoi oxidat cu acid cromic în acetonă şi decarboxilat cu metanol acidulat, pentru a se forma 19-nor-Δ^4-3-cetona. Randamentul global de la pregnenolonă la 19-nor-progesteronă prin această metodă este de 37%, faţă de 10—20% cît este prin metodele industrializate pînă acum. Pe aceeaşi cale şi cu acelaşi randament superior, dehidroizoandrosterona este transformată în 19-nor-Δ^4-androsten-3,17-dionă. Pe această cale se preconizează să se prepare şi alţi 19-nor-steroizi mai complecşi, conţinînd grupări care nu puteau rezista reacţiei de piroliză sau reducerii Birch cu sodiu sau litiu în amoniac lichid, folosite pînă acum.

★

Recent a fost realizat un nou ierbicid, a cărui formulă chimică este 1,1′-dimetil-4,4′-bipiridilium-cation, care s-a dovedit activ faţă de iarbă şi buruieni în culturile de cereale. Avantajul principal al acestui nou ierbicid constă în faptul că în contact cu pămîntul se inactivează total şi imediat, fără să producă reziduuri toxice sau periculoase pentru om, pentru vite sau pentru peşti. Noul ierbicid se amestecă uşor cu apa şi poate fi aplicat, prin pulverizare, pe suprafeţe mari.

★

Carbonatul de ceriu, avînd o puritate de minimum 99%, a început să fie produs pe scară industrială în cantităţi din ce în ce mai mari, datorită extinderii utilizărilor sale. Astfel, el poate fi utilizat drept catalizator în sinteza amoniacului, în hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate şi în fabricarea prismelor pentru spectrofotometrie în infraroşu etc.

★

Anul acesta a început fabricarea industrială a unui nou tip de negru de fum de furnal, care permite folosirea cauciucului polibutadienic în mari proporţii sau chiar singur în fabricarea anvelopelor.

Pînă în prezent în fabricarea anvelopelor nu se puteau realiza amestecuri în care unicul cauciuc folosit să fie polibutadiena. Noul tip de negru de fum denumit SPF este fabricat după un nou procedeu. Acest tip permite reducerea la jumătate a timpului necesar încorporării negrului de fum în cauciuc. Negrul de fum SPF mai prezintă şi avantajul că măreşte duritatea cauciucului, permiţînd astfel utilizarea unei cantităţi mai mari de ulei în amestec, ceea ce duce la reducerea preţului de cost al amestecului. Ţinînd seamă de tendinţele de utilizare tot mai largă a cauciucului polibutadienic în fabricarea anvelopelor, producţiei de negru de fum de tip SPF i se întrevede o creştere importantă.

Rubrica tînărului inginer

D. Costian

Sinteza unui cationit polistirenic

Avantajele principale ale schimbătorilor de ioni pe bază de polistiren constau în stabilitatea termică ridicată şi capacitatea de schimb mare, ceea ce determină superioritatea lor faţă de celelalte tipuri existente.

Această lucrare prezintă sinteza unui cationit prin sulforeticularea polistirenului liniar, evitînd utilizarea divinilbenzenului ca agent de întreţesere. Lucrările efectuate în paralel pentru obţinerea unor cationiţi similari pornind de la polistiren liniar sulfonat, apoi reticulat cu paraformaldehidă, au dus la produşi calitativ inferiori celui obţinut prin sulfonare şi reticulare concomitentă.

Alături de reţeta de lucru sînt studiate şi proprietăţile cationitului obţinut.

I. Polimerizarea stirenului

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent şi agitator-elice, se introduc 800 ml apă distilată, apoi 16 g alcool polivinilic, care se agită pînă la dizolvare la 80°C. Se adaugă apoi 150 ml stiren pur, în care s-au dizolvat în prealabil 1,5 g peroxid de benzoil. În tot timpul polimerizării se menţin o agitare puternică şi o temperatură de 80°C.

După trei ore, picăturile dispersate încep să devină lipicioase, vîscoase, iar după şase ore încep să se formeze perle moi, care se întăresc după nouă ore şi jumătate. Se continuă polimerizarea încă două ore şi jumătate pentru mărirea conversiei, apoi se opreşte încălzirea şi balonul se răceşte la 30°C menţinînd agitarea.

Perlele obţinute se filtrează şi se spală cu apă pentru îndepărtarea stabilizatorului de suspensie, apoi se usucă în etuvă la 50°C.

S-au obţinut 120 g perle de polistiren, ceea ce indică o conversie finală de 88,2 %.

Din analiza granulometrică s-a stabilit că fracţiunea 0,20—0,40 mm reprezintă 74% din produs.

Greutatea moleculară medie determinată viscozimetric în toluen este de 28 700. Valoarea obţinută este comparabilă cu cea obţinută de Hookway pentru polimerizare în condiţii asemănătoare, 24 000, fiind determinată osmometric în benzen [1].

Utilizarea alcoolului polivinilic ca stabilizator de suspensie a permis obţinerea unei polidispersităţi granulometrice restrînse. Deşi literatura de specialitate [2] indică pentru condiţii analoge o durată de polimerizare de 18 ore, s-a constatat că după 12 ore se obţine o conversie avansată.

II. Sulfonarea polistirenului

Într-un balon prevăzut cu agitator s-au introdus 75 ml H_2SO_4 concentrat, care s-au încălzit la 80°C, apoi s-a adăugat 0,1 g Ag_2SO_4. Se agită 5 min, apoi se introduc treptat 10 g perle de polistiren.

Temperatura se ridică în 15 min la 97°C şi se menţine astfel tot timpul sulfonării. Lichidul devine brun, iar perlele, la început incolore, se înmoaie, devin elastice şi final se prind într-o masă omogenă vîscoasă brună.

După patru ore, o probă este complet solubilă în apă, ceea ce indică sfîrşitul sulfonării.

Sulfomasa turnată în apă rece dă un gel brun-albicios, care se dizolvă cu timpul prin agitare. Gelul se dizolvă rapid în soluţii alcaline.

III. Reticularea acidului polistiren-sulfonic

Din sulfomasa obţinută — tratată în proporţie echimolară cu paraformaldehidă pe baie de apă la fierbere — rezultă după o oră un produs insolubil în NaOH 10%, deci reticulat. Se continuă încă cinci ore policondensarea, iar gelul obţinut se spală cu multă apă, se filtrează, se tratează succesiv cu soluţie de NaCl 2 *n* şi cu soluţie de HCl 2 *n*; apoi se spală cu apă distilată pînă la îndepărtarea ionului de clor.

Gelul se usucă în strat subţire la 80°C timp de 24 de ore sub vid, iar apoi se mărunţeşte, obţinîndu-se granule negre şi dure.

IV. Sulforeticularea polistirenului

Într-un balon de 250 ml, cu trei gîturi, prevăzut cu termometru, ţeavă de evacuare a gazelor şi agitator, se introduc 42 ml HSO_3Cl. Balonul se răceşte la exterior cu gheaţă, apoi se introduce treptat sub agitare un amestec compus din 2,3 g paraformaldehidă şi 8 g perle polistiren, astfel ca în timpul introducerii fazei solide temperatura să nu depăşească 10°C. Masa de reacţie devine roşie.

După adăugarea polistirenului şi paraformaldehidei, se începe cu precauţie încălzirea, întrucît reacţia este exotermă. Agitarea se menţine tot timpul reacţiei. La 60°C masa devine brună şi începe degajarea de HCl, iar la 80°C perlele devin negre. Temperatura de reacţie a fost 105—115°C.

Lucrînd după Stach [3], care indică un raport molar acid: polistiren de 6:1, s-a constatat că întrucît lichidul este absorbit repede de faza solidă, reacţia se dezvoltă neomogen şi necontrolat, ambalîndu-se. De asemenea apar dificultăţi la agitare. Raportul molar HSO_3Cl: polistiren de 9:1 utilizat în cazul de faţă a permis temperarea reacţiei şi o omogenizare bună a sulfomasei. Modificarea adusă este admisibilă, întrucît excesul de agent de sulfonare nu este critic [4].

Ţeava de evacuare a gazelor este cufundată în apă, astfel încît barbotarea cu HCl permite urmărirea evoluţiei reacţiei de sulfonare.

După două ore degajarea HCl devine imperceptibilă, reacţia se consideră terminată şi se încetează încălzirea. Pentru a verifica dacă timpul de reacţie este suficient s-au executat în paralel sulforeticulări timp de şapte ore la 105—115°C, dar produsul rezultat nu a prezentat nici o modificare referitoare la capacitatea de schimb. După răcire, sulfomasa a fost prelucrată după trei variante indicate de literatura de specialitate [2, 3, 5]:

a) Sulfomasa se lasă la aer pentru a se umecta treptat, apoi se neutralizează acizii cu soluţie de Na_2CO_3 5%, la reacţie alcalină persistentă.

Suspensia se filtrează, se spală cu HCl 2 *n*, apoi cu NaCl 2 *n* şi din nou cu HCl 2 *n*. Final se spală exhaustiv cu apă distilată pentru îndepărtarea Cl^-. Granulele se usucă apoi în etuvă la 80°C timp de 12 ore, sub vid. Cationitul obţinut este de culoare neagră şi are un luciu sticlos, ceea ce indică o reticulare uniformă şi avansată [3].

b) Sulfomasa se toarnă peste gheaţă. Reacţia este iniţial violentă, dar se linişteşte brusc. Suspensia se filtrează, se spală cu soluţie de Na_2CO_3 5% pentru neutralizare, apoi se prelucrează în modul menţionat cu HCl şi NaCl.

c) Sulfomasa se toarnă peste circa 200 ml H_2SO_4 50%. Reacţia este destul de violentă, cu degajare abundentă de HCl şi se linişteşte greu. Apoi se diluează amestecul cu H_2SO_4 10% şi în cele din urmă cu apă distilată, lent, sub răcire bună. Urmează prelucrarea cu HCl şi NaCl.

Randamentul este de 92,6%. Al doilea procedeu afectează cel mai puţin forma granulelor. Produsul conţine 0,31 grupe SO_3H/nucleu benzenic, iar capacitatea sa de schimb este de 2,4 mval/g cationit uscat. Rezultatele concordă cu observaţiile lui Hutschneker [6], care a obţinut pentru un grad de sulfonare de 33% o capacitate de schimb de 2,5 mval/g.

V. Analiza cationitului şi determinarea proprietăţilor sale

S-au utilizat metodele de analiză descrise de autor [7]:

1. Capacitatea de schimb statică a cationitului determinată la diferite temperaturi indică o bună stabilitate termică pînă la 100°C, după cum rezultă din tabela 1.

Capacitatea de schimb a fost aceeaşi atît pentru polistirenul sulforeticulat cît şi pentru acidul polistiren-sulfonic reticulat ulterior cu formaldehidă.

2. Densitatea reală a produsului sulforeticulat a fost de 1,07 g/cm³.

3. Densitatea aparentă a cationitului sulforeticulat a fost de 0,42 g/cm³.

4. Proprietăţile de îmbibare sînt prezentate în tabela 2.

Observaţii: îmbibarea în toluen este mai redusă decît în apă şi soluţii apoase datorită prezenţei grupelor sulfonice cu caracter polar.

Acidul polistiren-sulfonic reticulat ulterior prezintă o îmbibare extrem de mare, ceea ce dovedeşte o reticulare redusă şi îl face inutilizabil.

Îmbibarea în apă este mai puternică decît în soluţii saline [9].

Variaţia îmbibării cu *p*H-ul soluţiei este redusă, fenomen caracteristic cationiţilor puţin reticulaţi [9].

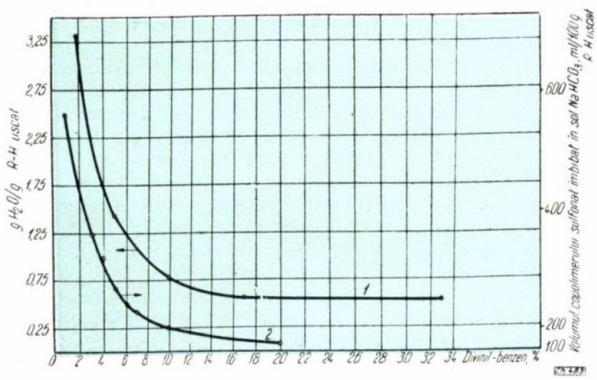


Fig. 1.

Tabela 1

Temperatura, °C	Capacitatea de schimb statică mval/g cationit acid uscat				
20	2,38	2,36	2,41	2,36	2,40
50	2,24	2,30	2,24	2,30	2,23
100	2,23	2,30	2,21	2,32 *	2,23

* Eroarea experimentală a metodei este ± 0,05 mval/g [4].

Tabela 2

Natura cationitului	Natura solventului	Densitatea aparentă îmbibat, g/ml	Volumul specific de umflare, ml/g	Grad de umflare, %	Umflare procentuală, %	Adsorbţia de solvent g/g cationit	Adsorbţia de solvent %
Acid polistiren-sulfonic reticulat ulterior	apă	0,027	35,9	2 530	2 640	35,94	97,0
	soluţie $NaHCO_3$	0,064	14,3	1 000	1 105	15,12	93,8
Polistiren sulforeticulat	apă	0,183	3,02	126	226	3,042	75,2
		0,182	3,05	125	225	2,880	74,2
	soluţie $NaHCO_3$	0,228	1,95	80	180	2,065	67,0
		0,294	2,16	116	216	2,291	69,6
	toluen	0,319	0,69	28	128	0,594	37,3

Tabela 3

Natura cationitului	Adsobţia de solvent g/g cationit	Îmbibarea, ml îmbibat / 100 g cationit	Grad de reticulare, % divinilbenzen curba *1*	curba *2*
Sulfonat, apoi reticulat	35,94	1 562	0,1	0,1
Sulforeticulat	3,042	—	2,2	—
	2,880	438	2,3	2,2
	2,554	400	2,6	2,6

5. Gradul de reticulare este exprimat în cazul de faţă în procente convenţionale de divinilbenzen. Rezultatele concordă între ele şi această caracteristică serveşte pentru compararea produsului cu cationiţii comerciali pe bază de copolimeri stiren-divinilbenzen.

Determinarea s-a făcut grafic, după curbele reprezentînd variaţia proprietăţilor de îmbibare în funcţie de conţinutul de agent de reticulare, după Pepper [2], Reichenberg şi Naumann [10], prezentate în figura 1.

Rezultatele sînt date în tabela 3. Valorile concordă indiferent de metoda de determinare.

VI. Concluzii

Dintre produsele obţinute numai cationiţii rezultaţi prin sulforeticularea polistirenului prezintă caracteristici bune, şi anume:

— capacitate de schimb superioară cationiţilor fenol-formaldehidici Wofatit P, Wofatit CN şi Amberlite IR-100 şi comparabilă cu a cationiţilor Wofatit F şi Amberlite IR-105;

— variaţie în volum la îmbibare admisibilă [9];
— densitate mare;
— stabilitate termică bună (pînă la 100°C), superioară cationiţilor fenol-formaldehidici.

Bibliografie

1. Hookway şi Townsend. În: J. Chem. Soc. 1952, p. 3 190–4 390.
2. Pepper, K. W., Paisley, H. M. şi Young M. A. În: J. Chem. Soc. 1953, p. 4 097–4 105.
3. Stach, H. În: Angew. Chem. 67, 1955, p. 786–787.
4. Pepper, K. W. În: J. Appl. chem. nr. 1, ian 1951, p. 124–132.
5. * * * Schimbători de ioni şi schimbători de electroni, I.D.T., Bucureşti, 1955; Rev. Chim. 8, nr. 8, aug 1957, p. 135.
6. Hutschneker, K. şi Deuel, H. În: Helv. Chim. Acta, 39, 1956, p. 1 038–1 045.
7. Costian, D. În: Rev. Chim. 13, nr. 3, mart 1962, p. 158–161.
8. Saldadze, K. M., Paşkov, A. B. şi Titov, V. S. Ionoobmenniie vîsokomoleculearniie soedineniia, Goshimizdat, Moskva, 1960.
9. Trostianskaia, E. B., Losev, I. P. şi Tevlina, A. Ş. În: Analele romîno-sovietice, seria Chimie, nr. 4, apr 1955, p. 65–91.
10. Reichenberg, D., Pepper, K. W. şi Mc Cauley D. J. În: J. Chem. Soc. 1951, p. 493, Naumann, G., Plaste u. Kautschuk nr. 4, apr 1955, p. 74–78.

PROTECŢIA MUNCII

Unele măsuri de protecţie la manipularea mercurului

Pătrunderea mercurului în organism se face de obicei prin căile respiratorii sub formă de vapori sau prin piele, la contactul direct al acesteia cu metalul, provocînd în majoritatea cazurilor intoxicaţii cronice. Intoxicaţiile acestea cu mercur sînt foarte rare şi provin în urma unor accidente provocate de nerespectarea regulamentelor de fabricaţie şi a instrucţiunilor de protecţia muncii.

Măsura cea mai importantă de protecţie la manipularea mercurului sau a sărurilor acestuia constă în asigurarea unei etanşeităţi perfecte a instalaţiilor în care se lucrează cu mercur, pentru a împiedica răspîndirea vaporilor toxici în atmosfera zonei de lucru.

O altă măsură, de asemenea importantă, constă în amenajarea şi întreţinerea încăperilor de lucru în astfel de condiţii, încît, în cazul unei răspîndiri accidentale de vapori sau de mercur lichid în încăperea de lucru, mercurul să poată fi îndepărtat pe cît posibil în întregime. Astfel, se recomandă ca pardoselile încăperilor în care se lucrează cu mercur să fie complet impermeabile şi nu confecţionate dintr-un material poros, în care mercurul să pătrundă şi să se acumuleze. În acest sens, linoleumul sau pardoselile din materiale plastice, cu cît mai puţine rosături între ele, apar mai indicate decît pardoselile de gresie sau din alte materiale poroase. Pentru pereţii şi tavanul încăperilor în care se lucrează cu mercur sînt valabile aceleaşi recomandări: acoperirea cu straturi impermeabile şi lipsite de porozitate din materiale plastice. Muchiile pereţilor, grinzilor şi stîlpilor, precum şi cele ale tavanelor vor fi rotunjite pentru a putea fi curăţate mai uşor.

Mesele de lucru în care se lucrează cu mercur vor fi acoperite cu sticlă sau cu materiale plastice fără rosturi sau crăpături şi vor avea suprafaţa uşor înclinată spre un jgheab confecţionat tot din material plastic, care să permită colectarea mercurului vărsat în caz de accident.

După terminarea lucrului, locul de muncă trebuie curăţat cu grijă, iar pereţii, pardoseala şi utilajul vor trebui curăţate periodic, precum şi ori de cîte ori s-a întîmplat vreun accident care a permis răspîndirea mercurului în camera de lucru. Evitarea unei intoxicaţii cronice cu mercur depinde în primul rînd de grija pe care o au cei care manipulează acest metal în timpul lucrului şi de gradul de întreţinere a curăţeniei zonei de lucru. În încăperile în care se lucrează cu mercur nu trebuie permise alte operaţii care nu au legătură cu mercurul. Se recomandă, pe cît posibil, evitarea operaţiilor de încălzire a mercurului şi menţinerea temperaturii în încăperile în care se lucrează cu mercur la 15–18°C în tot timpul anului.

În timpul lucrului cu mercur, operatorii vor purta echipamentul de protecţie prevăzut, pe care îl vor dezbrăca în mod obligatoriu la terminarea lucrului. Întrucît mercurul pătrunde cu uşurinţă prin ţesături, putîndu-se acumula la cusături, spălarea echipamentului de protecţie trebuie făcută în modul următor: înainte de spălare, îmbrăcămintea se scutură bine şi apoi se spală de trei ori — circa 30 min de fiecare dată — la 80–90°C, cu o soluţie conţinînd 2,5% săpun şi 2,5% sodă.

Măsurile de igienă personală constituie un mijloc important de evitare a intoxicaţiilor cu mercur. În acest sens sînt strict interzise păstrarea sau consumarea de alimente, sau fumatul în încăperile în care se lucrează sau s-a lucrat cu mercur. Înainte de consumarea alimentelor, pentru care trebuie să fie amenajate încăperi separate, curate, precum şi înainte de a fuma, muncitorii trebuie să-şi spele bine mîinile. O baie generală, cu spălarea gurii şi a dinţilor, este obligatorie la terminarea lucrului. Muncitorii care lucrează cu mercur vor fi supuşi unui examen medical periodic, iar la angajare se recomandă să nu fie primiţi să lucreze cu mercur muncitorii care suferă de boli de ficat, nefrite, stomatite, boli ale sistemului nervos central, precum şi boli endocrine, care se pot agrava sub acţiunea mercurului.

Unele măsuri de protecţie la manipularea acidului fluorhidric

Datorită faptului că vaporii de acid fluorhidric sînt de 1,8 ori mai grei decît aerul, instalaţiile în care se lucrează cu acid fluorhidric trebuie să fie montate în clădiri fără subsol. Pentru asigurarea etanşeităţii instalaţiilor, acolo unde tehnologia permite, se recomandă ca acestea să funcţioneze sub o uşoară depresiune. Întrucît vaporii de acid fluorhidric irită căile respiratorii, zona de lucru trebuie dotată cu o instalaţie de ventilaţie puternică, atît locală cît şi generală. Ca echipament de protecţie la manipularea acidului fluorhidric se recomandă: ochelari etanşi, mănuşi de cauciuc, şorţ de cauciuc, mînecuţe din materiale plastice. În locurile în care se manipulează cantităţi importante de acid fluorhidric se recomandă utilizarea unor pantaloni terminaţi cu cizme de cauciuc, precum şi folosirea a două perechi de mănuşi de cauciuc pentru a se asigura o protecţie mai bună împotriva cioburilor de sticlă, atunci cînd este cazul.

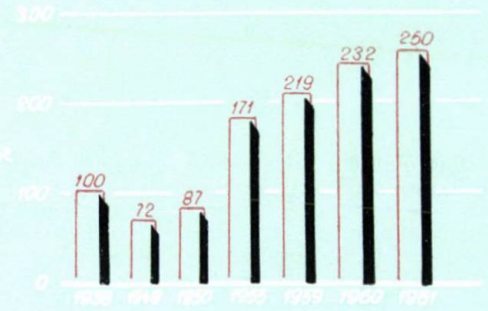
Arsurile cu soluţii de acid fluorhidric sînt periculoase, cu atît mai mult cu cît durerile provocate de acestea apar după cîteva ore de la accident, ducînd în acest fel la neglijarea aplicării imediate a tratamentului. Se recomandă ca locul stropit să fie spălat imediat cu o soluţie de lapte de var, chiar dacă aparent accidentul nu a provocat decît o arsură foarte superficială. După aceea se unge locul atins cu o pastă de oxid de magneziu şi glicerină, înlocuindu-se pasta de cîteva ori în funcţie de gradul de arsură. S-a constatat că se obţine o vindecare mai rapidă a arsurii cu acid fluorhidric dacă la acest tratament se adaugă şi nitrofuran. Ca măsură profilactică se poate folosi o pastă de oxid de magneziu în glicerină pentru ungerea mîinilor.

În ceea ce priveşte depozitarea acidului fluorhidric se recomandă folosirea de flacoane din ebonită sau din sticle parafinate. În soluţii concentrate, acidul fluorhidric se poate depozita şi în recipienţi metalici, care prezintă pericol de explozie la soluţii diluate.

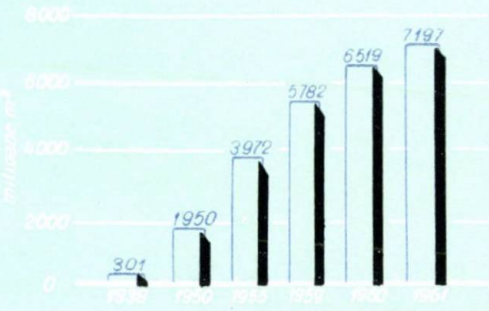
În ambalaje din materiale ceramice neparafinate este interzisă depozitarea acidului fluorhidric, întrucît acesta reacţionează cu bioxidul de siliciu din ambalaje, formînd tetrafluorura de siliciu gazoasă, care este foarte toxică. Se recomandă ca depozitarea acidului fluorhidric să se facă în încăperi bine ventilate şi răcoroase.

Din Anuarul statistic al R.P.R. 1962

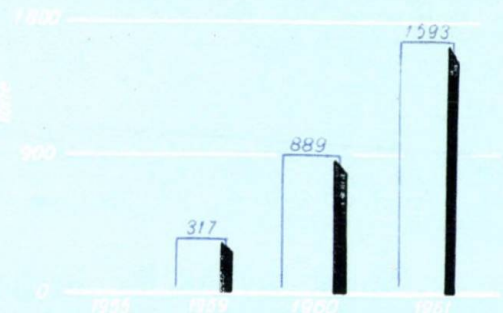
Dinamica producției industriei petroliere în perioada 1938–1961 (1938=100)



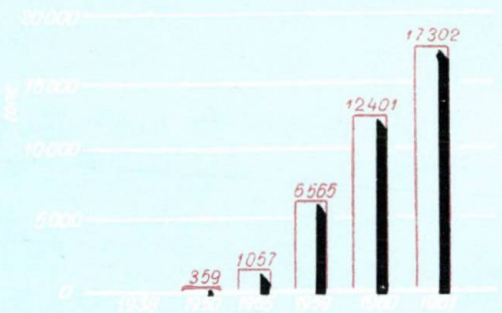
Dinamica producției de gaz metan în perioada 1938–1961 mil. m³



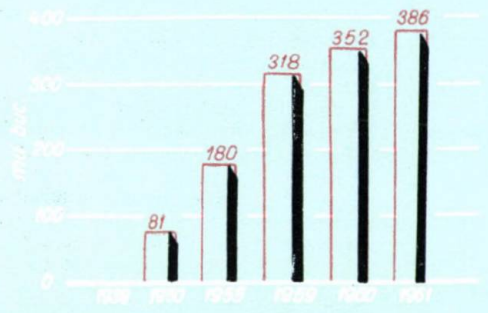
Dinamica producției de fire și fibre sintetice în perioada 1955–1961, t.



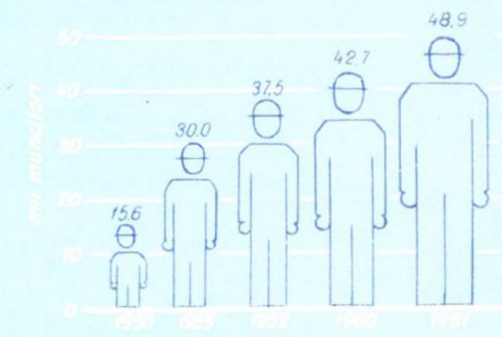
Dinamica producției de materiale plastice și rășini sintetice în perioada 1938–1961, t.



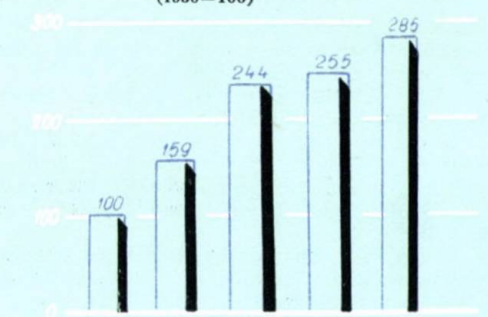
Dinamica producției de anvelope în perioada 1938–1961 mii bucăți



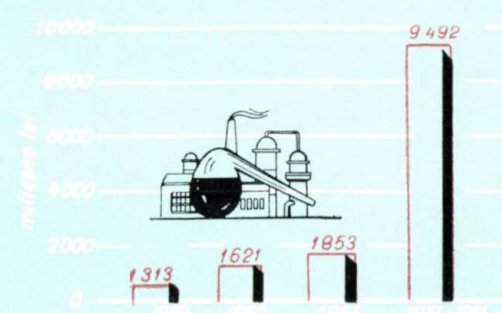
Dinamica forțelor de muncă în industria chimică în perioada 1950–1961 mii muncitori



Indicele de creștere a productivității muncii pe cap de muncitor in industria chimică în perioada 1950–1961 (1950=100)



Dinamica investițiilor în industria chimică în mil. lei (prețuri din ianuarie 1959)



SCURTE COMUNICARI

Gh Ciuştea, C. Demetrescu şi L. Ivan: **Noi reacţii de substituţie a grupării carboxil şi a altor grupări acide**

Reacţia: $Br_2 + AgO_2CCH_3 \rightarrow AgBr + CO_2 + BrCH_3$ este menţionată pentru prima oară de A. Borodin[1]. Ea a fost extinsă de H. Hunsdiecker şi Cl. Hunsdiecker[2] la sărurile de argint ale altor acizi carboxilici.

Colectivul de autori a urmărit generalizarea reacţiei «Borodin—Hunsdiecker» în conformitate cu schema: $YX + MO_2CR \rightarrow MX + CO_2 + YR$.

După cum se vede, gruparea carboxil a putut fi substituită cu grupările: amino, ditio, nitril, sulfonă, halogen etc.

Randamentele de reacţie sînt în mare măsură funcţie de condiţiile experimentale. De exemplu, plecînd de la acidul nicotinic se obţine un «precipitat mixt nicotinat-rodanat de plumb», care la încălzire, reacţia (3), duce cu randament de circa 80% la nitrilul nicotinic. Pe această cale în mai puţin de o oră diverşi acizi pot fi trecuţi în nitrilii corespunzători.

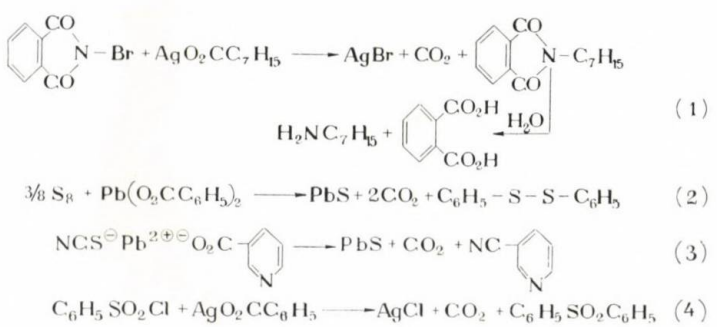


Fig. 1.

Pentru a putea realiza experimental reacţii de acest tip, radicalii X, Y şi cationul M au fost astfel aleşi încît analogia cu reacţia Borodin—Hunsdiecker să fie o analogie reală din punctul de vedere al termodinamicii chimice (energii mici pentru legăturile chimice Y-X, energii de formare

Este în studiu înlocuirea grupării carboxil cu diferite grupări funcţionale derivate de la oxigen, sulf şi azot.

De asemenea, alte grupări acide au putut fi substituite (fig. 2).

Aceste ultime reacţii confirmă că substituţiile decarboxilante aparţin unei clase

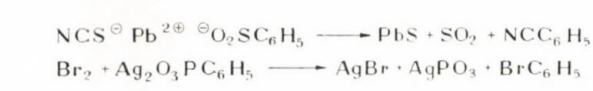


Fig. 2.

comparativ ridicate pentru combinaţiile MX etc.).

Autorii au experimentat numai o mică parte dintre tipurile de reacţii posibile. Iată unele dintre reacţiile realizate experimental şi pe care le-au denumit «substituţii decarboxilante» (fig. 1).

Au mai fost obţinute β-iodpiridina din nicotinat de argint şi iod (reacţie foarte exotermă), clorbenzenul (alături de alţi produşi) din benzoat de argint şi clorură de sulfuril (se formează şi bioxid de sulf).

şi mai mari de reacţii: «clasa substituţiilor dezacidifiante».

Materialul prezentat în nota de faţă şi din care reiese că substituţiile decarboxilante şi dezacidifiante sînt metode generale de sinteză a fost expus (fără a fi publicat) cu ocazia sesiunii ştiinţifice a Universităţii din Bucureşti în luna iunie 1955.

[1] Borodin A. În: A. 119, 1861, p. 123.
[2] Hunsdiecker H. şi Hunsdiecker Cl. În: B. 75, 1942, p. 291.

I. Drăguşin şi E. Dumitru: **Metodă rapidă de analiză a cromitului de cupru**

La obţinerea industrială a alcoolilor graşi prin hidrogenarea directă a acizilor graşi sintetici la presiune şi temperatură înaltă se utilizează drept catalizator cromit de cupru, care conţine în medie 34—36% Cu, 30—32% Cr şi 7,5—8% Ba.

Metoda de analiză utilizată era greoaie, necesita dezagregări în creuzet de platină şi avea o durată de 2—3 zile, cei trei componenţi dozîndu-se gravimetric.

Se dizolvă iniţial catalizatorul prin evaporare repetată cu un amestec HNO_3—H_2SO_4, iar după diluare se separă prin filtrare $BaSO_4$ depus, filtratul colectîndu-se într-un balon cotat. Precipitatul de $BaSO_4$, impurificat cu cantităţi apreciabile de Cr şi Cu, se calcinează şi se dezagregă prin topire alcalină în creuzet de platină. Din topitura acidulată se separă prin filtrare $BaSO_4$ pur, care se dozează gravimetric, iar filtratul rezultat se uneşte cu primul filtrat în acelaşi balon cotat. Din filtrat se dozează Cu prin metoda electrolitică şi în continuare Cr, prin precipitare cu hidrogen sulfurat şi amoniac, filtrare şi calcinare.

Metoda elaborată de autori este mai simplă şi expeditivă, durata de lucru fiind de patru ore, şi dozarea celor trei componenţi făcîndu-se prin metode volumetrice.

Principiul metodei. Proba de catalizator se dizolvă cu uşurinţă la cald într-un amestec de H_2SO_4—H_3PO_4. Prin diluare precipită $BaSO_4$ pur, care se filtrează şi se dizolvă în complexon III; se titrează excesul de complexon cu $BaCl_2$ în prezenţă de rodizonat de sodiu[1] sau ftaleincomplexon[2, 3].

Într-o cotă-parte din filtratul conţinînd Cu^{2+} şi Cr^{3+} se dozează Cu^{2+} iodometric. În altă cotă-parte, oxidată în prealabil, conţinînd Cu^{2+} şi Cr^{6+} se blochează Cu^{2+} cu complexon III, iar Cr^{6+} se dozează iodometric[4].

Modul de lucru: 1 g catalizator cîntărit într-un pahar se tratează cu 70 ml H_2SO_4 şi 30 ml H_3PO_4, menţinîndu-se 15 min pe

[1] Drăguşin, I. În: Rev. Chim. 11, nr. 2, febr 1960, p. 110.
[2] Drăguşin, I. În: Rev. Chim. 13, nr. 2, febr 1962, p. 103—104.
[3] Schwarzenbach, G. Die komplexometrische Titration, Sttutgart 1956.
[4] Přibil R. Complexonii în chimia analitică, Bucureşti, Ed. tehnică, 1961.

baia de nisip. Soluţia limpede astfel obţinută se diluează cu atenţie la un volum de 200 ml. Precipită $BaSO_4$ pur, care după 1—2 ore se filtrează şi se spală de 5—6 ori cu apă fierbinte, colectîndu-se filtratul într-un balon cotat de 500 ml.

Dozarea bariului : se dizolvă la cald precipitatul de $BaSO_4$ în 25 ml complexon III tetrasodat şi se titrează apoi excesul de complexon cu clorură de bariu 0,1 *n* în prezenţă de rodizonat de sodiu sau ftaleincomplexon.

Dozarea cuprului : se pun 100 ml soluţie din balonul cotat într-un flacon iodometric. Se adaugă un vîrf de spatulă de iodură de potasiu şi după 2 min se titrează iodul pus în libertate de Cu^{2+} cu tiosulfat de sodiu 0,1 *n*. Spre sfîrşitul titrării se adaugă 2—3 ml soluţie 10% de KSCN şi cîteva picături soluţie de amidon.

Dozarea cromului : se pun 100 ml soluţie din balonul cotat într-un flacon iodometric, se adaugă 1—2 ml soluţie $AgNO_3$ 10% şi se oxidează adăugînd treptat la fierbere 8—10 ml soluţie persulfat de amoniu. Se fierbe 15 min pentru înlăturarea excesului de oxidant, adăugînd continuu apă pentru menţinerea volumului soluţiei. Se răceşte şi se tamponează soluţia cu 3—4 g acetat de sodiu, după care se blochează Cu^{2+} cu 1—2 g complexon III. Se adaugă iodură de potasiu şi se titrează iodul pus în libertate de Cr^{6+} cu soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *n* în prezenţă de amidon.

Concluzii

Rezultatele obţinute prin metoda elaborată de autori sînt comparabile cu cele obţinute prin metoda gravimetrică, aşa cum reiese din tabela 1.

Tabela 1

REZULTATELE OBŢINUTE LA ANALIZA CROMITULUI DE CUPRU

Nr. probei	Metoda gravimetrică, %			Metoda volumetrică, %		
	Cu	Cr	Ba	Cu	Cr	Ba
1	35,45	30,89	8,03	35,68	31,10	7.97
2	34,66	30,24	7,81	34,72	30,35	7,76
3	35,33	29,80	7,64	35,4	30,01	7,60

Lucrare efectuată la Combinatul chimic Borzeşti în luna februarie 1962.

A. Demian şi W. Schmidt : **Dozarea spectrofotometrică şi fotocolorimetrică a 2,4-dinitro-4'-oxidifenilaminei**

2,4-dinitro-4'-oxidifenilamina (DNOD) este un produs intermediar important în sinteza coloranţilor de sulf. Deoarece nuanţa colorantului obţinut variază în limite destul de largi, în funcţie de condiţiile în care are loc sinteza, se impune cunoaşterea precisă a concentraţiei DNOD introdusă în reacţie (ca pastă umedă). Metoda curentă pentru determinarea conţinutului în DNOD se bazează pe extragerea probei cu hidroxid de sodiu diluat, reprecipitarea DNOD cu acid clorhidric, filtrarea, uscarea şi cîntărirea precipitatului. Deficienţele metodei sînt durata lungă şi specificitatea redusă (se determină, de fapt, fenolii greu solubili în apă).

Din aceste motive s-a studiat posibilitatea dozării spectrofotometrice şi fotocolorimetrice a acestui intermediar.

În tabela 1 sînt redate unele valori din literatura de specialitate ale absorbţiei *p*-aminofenolului şi a 2,4-dinitrofenolului, iar în figura 1 sînt prezentate unele valori ale absorbţiei DNOD (curbele *II* şi *III*) şi ale 2,4-dinitroclorbenzenului (curba *I*), determinate experimental.

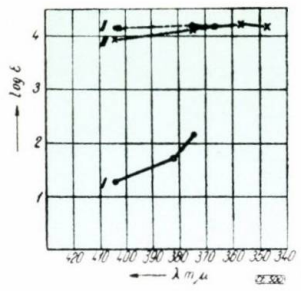


Fig. 1 :

I — 2,4-dinitroclorbenzen în etanol 95%; *II* — 2,4-dinitro-4'-oxidifenilamină în NaOH apos 0,1 *n*; *III* — 2,4-dinitro-4'-oxidifenilamină în etanol 95%.

Din compararea acestor date se vede că absorbţiile 2,4-dinitrofenolului şi ale sării de sodiu a DNOD sînt de acelaşi ordin de mărime în domeniu de $\lambda = 370-410$ mμ în timp ce între absorbţiile fenolilor liberi există diferenţe nete. De aceea s-a urmărit dozarea în alcool. Verificarea stabilităţii soluţiilor alcoolice diluate a arătat că absorbţia nu se modifică în timp de 60 de zile, pe cînd în soluţie alcalină apoasă descompunerea are o viteză apreciabilă imediat după prepararea soluţiei.

Partea experimentală

Obţinerea DNOD-*etalon* s-a făcut prin condensarea 4-aminofenolului cu 2,4-dinitroclorbenzen în mediu apos în prezenţa carbonatului de calciu, dizolvarea în hidroxid de sodiu diluat şi reprecipitarea cu acid clorhidric diluat, urmată de trei recristalizări din alcool apos (60%). Stabilitatea DNOD permite determinarea punctului de topire la echilibru după Kofler, şi anume pentru produsul pur p.t. = 195,1—195,2°C, faţă de 195—196°C dat în literatura de specialitate [4]. Un produs tehnic primit de la fabrica « C. Istrati » — Bucureşti a avut p. t. = 193,8°C (la echilibru).

Pentru a verifica dacă produsul de dozat nu are şi alte impurităţi colorate care ar deranja dozarea, produsul a fost cercetat cromatografic pe hîrtie, folosind drept eluant o soluţie de citrat de sodiu în 100 ml amoniac 5%. Produsul tehnic amintit nu a avut asemenea impurităţi.

Metoda spectrofotometrică s-a aplicat folosind un spectrofotometru universal VSU-Zeiss, cu prisma de sticlă. Determinările s-au executat la $\lambda = 375,4$ mμ şi $\lambda = 404,3$ mμ, prima la limita domeniului de folosire a prismei de sticlă, iar cea de-a doua la limita domeniului vizibil. S-a lucrat într-un interval de concentraţii a soluţiilor între 0,0058 şi 0,025 g/l, în care s-a verificat şi valabilitatea legii Lambert-Beer. Ca martor s-a folosit etanol 95%, iar în cazul că s-a lucrat după metoda spectrofotometriei diferenţiale, soluţii etanolice de DNOD de concentraţie potrivită.

Metoda fotocolorimetrică s-a aplicat lucrînd cu un fotocolorimetrul FCT, folosind filtrul S.42, iar în rest analog cu metoda spectrofotometrică.

Concluzii

Din datele obţinute rezultă că DNOD poate fi dozat rapid şi cu suficientă precizie în soluţie alcoolică atît spectrofotometric (la 375,4 sau 404,3 mμ, cu aceeaşi precizie) cît şi fotocolorimetric, fără ca alte combinaţii (materii prime, produse secundare) să deranjeze determinarea. Este de preferat dozarea prin metoda spectrofotocolorimetrică faţă de metoda fotocolorimetrică, deoarece la prima eroarea medie a rezultatelor este de ± 1,2%, în timp ce la a doua aceasta se ridică la ±4%. Determinarea prin spectrofotometrie diferenţială scade eroarea medie pînă la ±0,8%. În schimb faptul că determinările se fac la 375,4 mμ sau la 404,3 mμ nu influenţează sensibil asupra preciziei metodei.

[1] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen in Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik u. Tehnik. Ed. VI, 1951, vol. I, partea III, p. 276.

[2] Halban, H. şi Szigeti, B. În: Helvetica Chimica Acta **20**. 1937, p. 746.

[3] Eisenbrand, J. şi Halban, H. În: Zeitschrift für physikalische Chemie A. **146**, nr. 30, 1930, p. 101—111.

[4] Meldola, Foster şi Brightman. În: Journal Chem. Society **111**, 1917, p. 547.

Tabela 1

Substanţa	Solventul	λ, mμ	log ε	Referinţa bibliografică
p-aminofenol	NaOH apos	320—330 (λ_{max})	3,3	1
		350	2,2	1
clorhidrat	H_2SO_4 apos	270 (λ_{max})	3,3	1
		290	1,2	1
2,4-dinitrofenol	dioxan	265 (λ_{1max})	4,2	2
		355 (λ_{2max})	3,4	2
	HCl apos	400	2	2
		400	2	3
2,4-dinitrofenolat	apă	365 (λ_{max})	4,2	2
		400	4,1	2
		410	4,0	2

R. Vasiliev, V. Scîntee, I. Chialda, E. Şişman, J. Fruchter şi M. Jecu: **Identificarea şi dozarea antipirinei, piramidonului şi a novalginei în amestecurile care conţin aceste trei componente**

Identificarea şi dozarea antipirinei, piramidonului şi novalginei în amestecurile medicamentoase care conţin aceste trei componente prezintă interes în analiza şi controlul medicamentelor, întrucît în practica medicală asemenea amestecuri se folosesc fie sub formă de reţete magistrale, fie ca produse industriale cunoscute sub diferite denumiri.

Pentru identificarea acestor substanţe s-a ţinut seamă de proprietăţile pe care le conferă produsului respectiv grupările funcţionale din nucleul pirazolonic. Faţă de oxidanţi, antipirina este cea mai stabilă, ceea ce permite o diferenţiere mai uşoară a acesteia de piramidon şi novalginã; problema se complică pentru diferenţierea acestora din urmă, întrucît ele se oxidează cu uşurinţă.

Experimentările noastre efectuate cu scopul de a stabili reacţiile cele mai convenabile, în vederea identificării şi diferenţierii acestor substanţe, au arătat că se pot obţine rezultate bune folosind reacţiile înscrise în tabela 1. În ceea ce priveşte celelalte reacţii cunoscute (cu Fe^{3+}, J_2, NO_2^- etc.), acestea nu dau rezultate bune în cazul amestecurilor celor trei componente.

Dozarea derivaţilor pirazolonici folosiţi în scopuri terapeutice a constituit obiectul preocupărilor autorilor (Farmacia nr. 2, 1960, p. 121), cu care ocazie s-au experimentat numeroase metode descrise în literatură. Aceasta a permis tragerea unor concluzii corespunzătoare asupra avantajelor şi dezavantajelor pe care le prezintă aceste metode.

Pe baza acestor cercetări s-a abordat dozarea antipirinei, piramidonului şi a novalginei din amestecurile medicamentoase care conţin aceste trei componente. Experienţele noastre efectuate pe amestecuri preparate cu cantităţi de substanţe exact determinate au permis stabilirea metodelor corespunzătoare pentru determinarea directă a fiecărei componente din amestec (fără separare).

Substanţele folosite în încercări au fost în prealabil dozate, iar metoda aplicată pentru fiecare componentă a fost verificată în comparaţie cu alte metode descrise în literatură. S-au făcut experienţe cu amestec în pulbere, deoarece novalgina suferă o descompunere rapidă în soluţie.

În lucrarea de faţă sînt expuse numai metodele prin care s-au obţinut rezultatele cele mai bune şi care reprezintă concluziile asupra materialului experimentat.

Dozarea antipirinei. Dintre metodele experimentate de autori pentru dozarea antipirinei alături de piramidon şi novalginã a dat rezultate bune metoda Kolthoff (Kolthoff, M. I. Pharm. Ass. nr. 22, 1933, p. 947).

Se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate de amestec echivalentă cu aproximativ 0,20 g antipirină, se aduce într-un pahar de laborator cu o capacitate de 100 ml, se dizolvă în 30 ml soluţie de acid clorhidric 0,8 *n* şi se adaugă 20 ml soluţie 0,5 *M* de ferocianură de potasiu. După o jumătate de oră, se filtrează printr-un creuzet filtrant (G4) în prealabil tarat. Se aduce precipitatul cantitativ pe filtru cu filtrat şi se spală apoi de patru ori cu cîte 3 ml soluţie 0,8 *n* de acid clorhidric, saturată cu complex antipirin hidroferocianuric. Precipitatul se usucă la 110°C (o jumătate de oră) şi se cîntăreşte ($F = 0{,}6353$ g).

Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 2.

Dozarea piramidonului. Pentru dozarea piramidonului alături de antipirină şi novalginã au fost obţinute rezultate bune prin metoda Budešinski (Budešinski, Ch. L. nr. 4, 1955, p. 71).

Se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate de amestec echivalentă cu aproximativ 0,20 g piramidon, se aduce într-un pahar de laborator de 100 ml, se dizolvă în 50 ml apă, se tratează cu 10 ml soluţie de sulfocianocadmiat de amoniu (6,5 g acetat de cadmiu + 65 g sulfocianură de amoniu + 100 ml apă), se agită şi se lasă 10 min în repaus. Se filtrează prin creuzet filtrant G4 la o trompă cu vid moderat, evitînd o filtrare rapidă. Se spală filtratul de patru ori cu cîte 10 ml soluţie 10% sulfocianură de amoniu, saturată cu complex piramidon sulfocianocadmiat, şi se dizolvă precipi-

Tabela 1

Componentă	Reactiv Nessler	Fenol + H_2SO_4 concentrat	Soluţie de $(NH_4)_2[Cd(SCN)_4]$	Soluţie de $K_4(FeCy_6)$ + două picături HCl 10% sau H_2SO_4 10%
Antipirină	Precipitat alb solubil la cald	–	–	Precipitat alb-verzui
Piramidon	Precipitat alb solubil la cald	–	Precipitat alb-roz	–
Novalginã	Redus la rece cu descompunere de mercur	La zona de contact apare o coloraţie roşie	–	–
Observaţii	Pentru amestecurile ce conţin cele trei componente reacţia se practică la cald	Această reacţie (fenolformolsulfonică) are loc dacă în locul fenolului se folosesc şi alte substanţe cu grupe fenolice	Nu interferează derivaţii purinici şi derivaţii barbiturici cu care se asociază de obicei aceste substanţe	Nu interferează derivaţii purinici şi derivaţii barbiturici cu care se asociază de obicei aceste substanţe
	Nu interferează derivaţii purinici şi derivaţii barbiturici cu care se asociază de obicei aceste substanţe	Nu interferează derivaţii purinici şi derivaţii barbiturici cu care se asociază de obicei aceste substanţe	–	–

Tabela 2

DOZAREA ANTIPIRINEI DIN AMESTEC CU PIRAMIDON ŞI NOVALGINĂ

Nr. crt.	Cantitatea echivalentă de antipirină luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g	Eroare, absolută	Eroare, %
1	0,2013	0,1997	−0,0016	−0,80
2	0,2005	0,2043	+0,038	+1,80
3	0,2011	0,2017	+0,0006	+0,30
4	0,2003	0,2029	+0,0026	+1,30
5	0,2000	0,1959	−0,0041	−2,00
6	0,1990	0,2047	+0,0057	+2,90
7	0,1994	0,2010	+0,0016	+0,80
8	0,2030	0,2054	+0,0024	+1,20
9	0,0001	0,2009	+0,0008	+0,40
10	0,2003	0,2057	+0,0054	+2,20

Tabela 3

DOZAREA PIRAMIDONULUI DIN AMESTEC CU NOVALGINĂ ŞI ANTIPIRINĂ

Nr. crt.	Cantitatea echivalentă de piramidon luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g	Eroare, absolută	Eroare, %
1	0,1999	0,2050	+0,0051	+2,50
2	0,2008	0,2050	+0,0042	+2,05
3	0,2014	0,2053	+0,0039	+1,90
4	0,2001	0,2053	+0,0052	+2,50
5	0,1998	0,2006	+0,0008	+0,40
6	0,2053	0,2100	+0,0047	+2,24
7	0,1918	0,1900	−0,0018	−0,95
8	0,2004	0,2050	+0,0046	+2,24
9	0,1978	0,2006	+0,0028	+1,40
10	0,2001	0,2053	+0,0052	+2,50

Tabela 4

DOZAREA NOVALGINEI DIN AMESTEC CU PIRAMIDON ŞI ANTIPIRINĂ

Nr. crt.	Cantitatea echivalentă de novalginâ luată în lucru, g	Cantitatea găsită, g	Eroare,	
			absolută	%
1	0,1991	0,1960	−0,0031	−1,50
2	0,2029	0,2033	+0,0004	+0,20
3	0,1893	0,1895	+0,0002	+0,11
4	0,1927	0,1900	−0,0027	−1,40
5	0,2001	0,1972	−0,0029	−1,40
6	0,1988	0,1964	−0,0024	−1,20
7	0,1963	0,1932	−0,0031	−1,50
8	0,1991	0,1959	−0,0032	−1,60
9	0,1993	0,1996	+0,0003	+0,15
10	0,1993	0,1970	−0,0023	−1,20

tatul în 5 ml soluţie 25% hidroxid de amoniu, spălînd filtrul cu 100 ml apă şi reunind apele de spălare. Se introduce tampon *p*H = 10 (3,5 g clorură de amoniu + 88 ml amoniac soluţie 25% + apă pînă la 250 ml) şi se titrează cu o soluţie 0,05 *M* de complexon III la indicator negru de eriocrom T, de la roşu-violet la albastru (1 ml soluţie 0,05 *M* complexon III = 0,01157 g piramidon).

Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 3.

Dozarea novalginei. Experimentînd diferite metode pentru dozarea novalginei alături de antipirină şi piramidon, au fost obţinute rezultate bune prin tehnica propusă de Stanciu, Scîntee (Stanciu N., Scîntee V., lucrare comunicată S.S.M. 1956).

Se cîntăreşte la balanţa analitică o cantitate de amestec echivalentă cu aproximativ 0,20 g novalginâ, se aduce într-un flacon conic, se dizolvă în aproximativ 4 ml apă, se adaugă 10 ml alcool etilic, 10 ml soluţie de acid sulfuric 10% şi se titrează imediat cu o soluţie 0,10 *n* de iod pînă la culoarea galben intens (echivalent = 0,01757).

Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 4.

Experienţele au arătat că această metodă poate fi aplicată pentru dozarea novalginei nedescompuse din soluţii.

Precizăm că metodele folosite pentru dozarea celor trei componente pirazolonice medicamentoase nu sînt interferate de prezenţa derivaţilor barbiturici, a cafeinei şi a benzoatului de sodiu.

Institutul pentru controlul de stat al medicamentelor şi cercetări farmaceutice

Gh. Hagymaş, C. Firoiu şi I. Răducanu: **Obţinerea trifluorurii de cobalt prin sinteză directă**

Trifluorura de cobalt face parte dintre agenţii energici de fluorurare folosiţi la tratarea multor substanţe organice în fază gazoasă sau lichidă. Obişnuit, CoF_3 se prepară prin acţiunea acidului fluorhidric asupra diclorurii de cobalt şi conversia difluorurii rezultate la trifluorură prin tratarea cu fluor elementar [1].

Metoda propusă de noi permite obţinerea directă a CoF_3 plecînd de la pulbere electrolitică de cobalt [2] şi fluor elementar [3]. Conţinutul în cobalt metalic al pulberii utilizate în încercările efectuate a fost de 94—96%, iar conţinutul în fluor al gazului — de 90%. Produsul final obţinut conţine un amestec de CoF_2, CoF_3 şi mici proporţii de pulbere metalică nereacţionată.

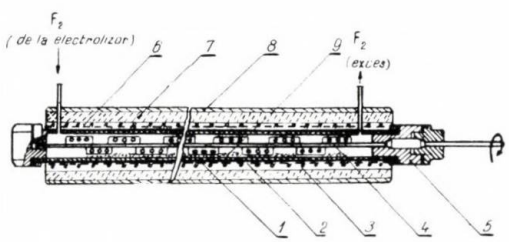


Fig. 1. Schema reactorului pentru obţinerea CoF_3 prin sinteză directă:
1 — reactor tubular din cupru; *2* — strat de mică; *3* — rezistenţă electrică; *4* — axul agitatorului cu palete; *5* — sistemul de etanşare — presetupă; *6* — strat de ciment; *7* — strat de argilă calcinată şi nisip; *8* — izolaţie de azbest; *9* — pulbere electrolitică de cobalt.

Conţinutul în Co^{2+} s-a determinat prin metoda G. Spacu şi I. Dick [4], iar concentraţia în Co^{3+} cu α-nitrozo-β-naftol.

Folosind fracţiunea de pulbere care trece prin sita de 1 600 ochiuri/cm² s-a ajuns la proporţii în jurul a 60% CoF_3. Grade de conversie mai mari se realizează cu pulberi de fineţe mai avansată (fracţiunea sub 10 000 ochiuri/cm²) preparate în electrolitul cu adaosuri de sulfat de amoniu.

S-au încercat mai multe construcţii de reactoare. Rezultate mai bune s-au obţinut cu aparatul reprezentat în figura 1.

Reactorul constă într-o ţeavă de cupru cu diametrul interior de 20 mm şi lungimea de 500 mm, prevăzută cu un agitator cu palete coaxial şi încălzit electric din exterior. Agitatorul este acţionat de un motor electric cu reductor la turaţia de 20 rot/min. La un capăt agitatorul se reazemă de peretele terminal al ţevii, la celălalt este etanşat cu o presetupă de construcţie specială.

Pentru fluorurare se introduce în reactor o cantitate cunoscută de pulbere de cobalt, se strîng presetupele, şi după ce temperatura atinge 300°C se trece prin reactor un curent de azot purificat. Apoi reactorul se racordează la electrolizorul de fluor. Pentru a amorsa reacţia, temperatura se ridică treptat peste 300°C, apoi se reduce la 200—250°C, intervalul de temperatură pentru conversia difluorurii în trifluorură.

Metoda sintezei directe pare convenabilă şi pentru obţinerea altor fluoruri superioare, utilizate ca agenţi de fluorurare [5].

Laboratorul de electrochimie I.P.B.

[1] Burford, W. B., Fowler R. D., Hamilton L. M., Anderson H. C., Weber C. E., şi Sweet R. G., In: Ind. Eng. Chem. **39**, 1947, 319.

[2] Hagymaş, Gh., Firoiu, C., Răducanu I., In: Studii şi cercetări de chimie, nr. 2, febr. 1962.

[3] Firoiu, C., Răducanu, I. şi Hagymaş, Gh., În Rev. Chim. **13**, nr. 7, iul. 1962, p. 395.

[4] Hagymaş, Gh. şi Firoiu, C. În: Bul. Inst. Politehnic Bucureşti, **21**, fasc. 2, 1959, p. 77.

[5] Macarovici, C. G. Chimia analitică cantitativă (Gravimetria) Bucureşti, Editura tehnică, 1959, p. 150, 159.

Cronică

Îmbunătățirea calității taninului

În ultimii 2—3 ani, în fabricarea tanantului vegetal de stejar s-au luat unele măsuri tehnice și organizatorice care au contribuit la îmbunătățirea calității extractului de stejar, și anume:

— realizarea unei tocături din lemn cu granulație măruntă, care permite extracția tanantului cu randamente îmbunătățite, de asemenea, obținerea unei cifre de raport (indicator de calitate) mai mare cu o unitate;

— s-a introdus o nouă fază tehnologică de purificare a zemurilor pintr-o răcire mai avansată și o decantare urmată de centrifugare, care au creat condiții de îmbunătățire a cifrei de sedimentare, prin reducerea acesteia sub 10% gravimetric;

— de asemenea, s-a construit și s-a dat în exploatare o instalație de uscare sub formă de praf a extractului tanant (atomizor), cu care întreaga fabricație de tanant, începînd cu anul 1962, se realizează sub formă de praf;

— întreprinderea a organizat aprovizionarea, sortarea, stivuirea și recepția materiei prime — lemnul de stejar — în condiții îmbunătățite, ridicînd în acest fel calitatea materiei prime, factor principal în realizarea unui tanant de calitate superioară.

Chimia în filmul științific romînesc

La cel de-al XV-lea Congres al Asociației internaționale a filmului științific, care s-a ținut la Rabat în septembrie 1961, filmul romînesc de popularizare științifică «*Elementul* 14—*siliciul*» s-a bucurat de o deosebită apreciere.

Într-o recenzie a filmelor prezentate la acest congres (165 de filme din 21 de țări), publicată în revista «Engineers» din Londra (oct. 13, 1961), cronicarul se oprește la cîteva filme reprezentative și printre ele la «Elementul 14», despre care scrie: «romînii au putut prezenta un film de o factură cu totul nouă «Elementul 14—siliciul», care folosește o animație ingenioasă și o fermecătoare ținută de umor pentru a face accesibile noțiuni utile de chimie».

Președintele Asociației internaționale a filmului științific a transmis în numele a 400 de spectatori iubitori ai filmelor științifice de la Bruxelles o telegramă de felicitări și mulțumiri pentru două filme de știință popularizată, create în Studioul «Alexandru Sahia», dintre care unul este «Elementul 14—siliciul».

Filmul a fost realizat de Max Solomon (scenariu, consultație științifică și comentariu), Mircea Popescu (regie) și Constantin Teodorescu (imagine).

Simpozionul: Metode de analiză fizico-chimică în ajutorul producției

În zilele de 11 și 12 iunie 1962 a avut loc la București un simpozion cu privire la metodele de analiză fizico-chimică în ajutorul producției, organizat de grupa de specialitate chimie analitică a secției chimice din Consiliul central al Asociației științifice a inginerilor și tehnicienilor din R.P.R.

După deschiderea simpozionului de către tovarășa ing. E. Beral, a luat cuvîntul tov. ing. D. Săndulescu de la Institutul de cercetări chimice din București, care a vorbit despre metodele moderne de analiză în general. După ce a discutat definiția, și de aici limitarea și sensul care trebuie date astăzi chimiei analitice, vorbitorul a prezentat o sistematizare a metodelor moderne de analiză, arătînd în continuare criteriile care trebuie să stea la baza alegerii raționale a metodei ce trebuie aplicată în cazul unei anumite probe, cu numeroase exemplificări atît din chimia organică cît și din cea anorganică. De asemenea, a menționat importanța posibilităților de automatizare mai ales pentru analizele de control.

A urmat apoi prezentarea următoarelor lucrări:

1. I. Gherman, Combinatul chimic-Borzești: *Determinări de substanțe organice prin metoda cromatografiei de gaze.*

În lucrare se descrie un aparat cromatografic pentru gaze și vapori, cu celule de conductibilitate, construit cu mijloace proprii. În continuare sînt trecute în revistă metodele de analiză a produselor obținute la clorurarea benzenului, prin cromatografie gaz-lichid, folosind coloane de celit-tricrezilfosfat și clorură de sodiu-tricrezilfosfat. Urmează descrierea unei metode de analiză cromatografică a benzenului tehnic, folosind o coloană de celit-tricrezilfosfat. În final sînt descrise două metode cromatografice de analiză, una pentru produsele obținute la clorurarea metanului, lucrare făcută pe o coloană de silicagel—ulei de parafină, și a doua pentru dozarea alcoolului etilic din alcool etilic tehnic, folosind o coloană de celit-polietilenglicol.

2. P. Popovici și N. Binder, Institutul «Chimigaz»-Mediaș: *Analiza derivaților fluoroclorurați ai metanului prin metoda cromatografiei de gaze.*

Pentru identificarea și dozarea diclordifluormetanului (florom 12), cum și a triclormonofluormetanului (florom 11) și a monoclordifluormetanului (florom 13), obținuți în procesul de sinteză a diclordifluormetanului, a fost elaborată o metodă de analiză cromatografică cu eluare într-o coloană de absorbție, pentru care a fost construită o instalație de sticlă. Drept eluant s-a folosit azot cu puritate 100%; coloana cromatografică a fost umplută cu silicagel drept substanță absorbantă.

După rezultatele obținute pe amestecuri cunoscute de derivați fluorocloruați s-au tras concluziile următoare:

— analiza prin metoda cromatografică a derivaților fluorocloruați ai metanului de tipul freon 12 decurge în condiții satisfăcătoare, reproductibilitatea rezultatelor fiind bună, iar erorile de analiză fiind sub limita erorilor admise;

— metoda de analiză se pretează și la dozarea compușilor fluorocloruați ai metanului de tipul freon 22;

— durata unei analize este de 10—15 min, iar în cazul analizelor în serie, de maximum 5 min.

Metoda a fost verificată în cadrul secției-pilot de sinteză a floromilor, unde se aplică de mai multă vreme.

3. D. Curcăneanu, A. Curcăneanu, E. Moldoveanu și D. Ioniță, Combinatul chimic-Borzești: *Metodă cromatografică pentru separarea și determinarea directă a* DDT *și izomerului* γ-HCH *dintr-un amestec.*

Pe baza cercetărilor efectuate s-au realizat separarea și determinarea DDT și izomerului γ-HCH dintr-un amestec, folosind o coloană lungă cu umplutură mixtă de silicagel și sulfat de calciu chimic pur, proaspăt precipitat.

Originalitatea metodei constă în:

1. Folosirea cromatografiei de eluție în fază lichidă pentru determinarea ambelor componente dintr-un amestec de HCH și DDT, fie alcătuit din substanțe chimice pure, fie din substanțe de puritate industrială, fără a face apel la metode speciale de identificare și dozare a fracțiunilor eluate.

2. Posibilitatea analizării directe a produselor insecticide condiționate cu talc (HCH + DDT) fără o prealabilă extracție îndelungată a substanțelor active.

3. Timpul scurt de analiză: circa șapte ore pentru dozarea ambelor componente active.

4. Marea precizie a metodei: sub 0,1% pentru ambele componente.

5. Simplitatea aparaturii și a tehnicii de lucru.

Se atrage atenția asupra importanței folosirii sulfatului de calciu chimic pur, proaspăt precipitat, întrucît în modul acesta se realizează un prag net de separare între DDT și izomerul γ-HCH.

Metoda se aplică cu succes la produsul «Duplitox», care se fabrică în mod curent la Combinatul chimic-Borzești.

4. E. Kimmel, R. Gropșian și A. Cotoșman, Fabrica «Solventul»-Timișoara și Institutul politehnic-Timișoara: *Analiza rapidă a unor sisteme ternare cu solubilitate limitată în fază lichidă.*

Pentru stabilirea rapidă a compoziției unor sisteme ternare cu solubilitate limitată în fază lichidă se citește indicele de refracție a amestecului la limita de solubilitate. În acest scop trebuie construită în prealabil curba de solubilitate pentru

sistemul dat, cu indicarea indicelui de refracție corespunzător fiecărui punct de pe curbă.

Autorii s-au ocupat în lucrare cu studiul sistemelor ternare: apă-acetonă-oxid de mezitil, apă-*n*-butanol-adipat di-*n*-butilic și apă-etanol-*n*-butanol, construind curbele de solubilitate respective cu ajutorul sistemului grafic triunghiular al lui Gibbs-Rozeboom.

Metoda propusă pentru analiza rapidă a amestecurilor ternare cu solubilitate limitată a fost verificată prin determinări chimice, iar erorile comise sînt în limitele admisibile. Ea este suficient de precisă pentru scopuri practice, putînd fi extinsă și la analiza altor sisteme similare.

5. S t. M i h á l k a, Trustul minier-Baia-Mare: *Metodă spectrografică pentru determinarea staniului în minereuri.*

S-a elaborat o metodă pentru determinarea spectrografică a staniului din minereuri, care satisface condițiile de rapiditate și precizie cerute la controlul conținutului de staniu al minereurilor. Principiul metodei constă în evaporarea staniului din minereu cu arc intermitent de mică intensitate și determinarea lui pe baza diagramei de lucru abs. $S - \log C$, folosind corecția pentru radiația de fond.

Metoda înlătură dezavantajele metodelor chimice, colorimetrice și polarografice, asigură efectuarea rapidă a analizelor (cinci analize pe oră), iar precizia atinsă este bună. Pe lîngă staniu se pot determina și celelalte componente volatile ale minereurilor (mercur, germaniu, galiu, indiu, cadmiu, taliu).

6. M. V a n c e a și N. C ă r u c e r u, Combinatul chimic-Borzești: *Studiul spectrofotometric al reacției Ianovski. Aplicație la dozarea benzenului în acidul clorhidric rezidual obținut la fabricarea monoclorbenzenului.*

Purificarea acidului clorhidric rezidual de la prepararea monoclorbenzenului de cantitățile mici de impurități organice (benzen, monoclorbenzen) a ridicat problema găsirii unei metode rapide și precise de dozare a acestor impurități. În acest scop s-a întreprins un studiu spectrofotometric al unui compus colorat rezultat din benzen, folosind pentru obținerea acestuia reacția Ianovski (o reacție de condensare între polinitroderivați și cetone alifatice, respectiv între *m*-dinitrobenzen și acetonă sau metil-etil-cetonă, cu formarea în mediu alcalin a unui compus de tip aldolic colorat).

În lucrare se descriu fazele de obținere a compusului colorat: prepararea *m*-dinitrobenzenului prin nitrarea benzenului dintr-un amestec benzen—acid clorhidric, tratarea lui (după o prealabilă neutralizare) cu acetonă, separarea celor două straturi formate și agitarea stratului apos cu soluție de hidroxid de sodiu. Stabilitatea în timp a compusului colorat a fost urmărită la fotocolorimetrul FEK-M. Spectrul lui de absorbție a fost determinat cu spectrofotometrul FS-4.

Pe baza cercetărilor efectuate se prezintă apoi determinarea benzenului din acidul clorhidric rezidual gazos, cum și din soluții de acid clorhidric rezidual.

Metoda de dozare a benzenului din acidul clorhidric rezidual este rapidă și precisă; sensibilitatea ei este de ordinul $0{,}5.10^{-4}$ g benzen/ml.

7. G h. G î ț ă și E. G î ț ă, Centrul de pedologie și agrochimie-București și Comitetul geologic-București: *Folosirea analizei termice diferențiale la caracterizarea unor materii prime utilizate în industrie.*

8. G h. G î ț ă, V. R o ș c a, C. S c h r a m e k, M. R o m a n o v i c i și M. H a n d r e a, Centrul de pedologie și agrochimie-București: *Cercetări comparative asupra determinării potasiului mobil din soluri.*

Mobilizarea potasiului din sol este o problemă de repartiție între faza lichidă și faza solidă a suspensiei, cationii fiind reținuți de componentele coloide din soluri prin absorbție. Trecerea lui în soluție este influențată de o serie de factori, ca: natura cationilor de schimb, gradul de saturare în baze al solului, natura mineralelor argiloase din sol etc.

Pentru determinarea potasiului mobil din soluri trebuie precizate condițiile de lucru privitoare atît la determinarea propriu-zisă a potasiului cît și la obținerea extractelor de sol.

Determinarea potasiului mobil din soluri se face de obicei spectrofotometric. În lucrare s-a folosit un fotometru cu flacără simplu — un aparat Carl Zeiss Jena model 3. Pentru extracția potasiului s-au folosit soluții de clorură de amoniac, lactat de calciu și lactat-acetat de amoniu. S-a dovedit că pentru obținerea unor rezultate exacte trebuie să se ia în considerație influența soluției de extracție și a calciului, care poate da interferențe datorită, probabil, selectivității relativ scăzute a filtrelor optice folosite. Între valorile obținute prin cele trei metode există paralelism, în general metodele cu clorură de amoniu și lactat-acetat de amoniu dînd valori relativ egale, iar lactatul de calciu valori cu 30—40% mai mici.

9. D. N. T o d o r, Comitetul geologic-București: *Influența diferitelor elemente, precum și cauzele erorii în analiza metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase cu fotometrul cu flacără.*

Lucrarea reprezintă un studiu al influențelor diferiților ioni asupra determinărilor de litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, calciu, stronțiu și bariu, întrebuințînd flacăra aer—acetilenă și aer—propan, pe diferite filtre de interferență Jena, folosind un aparat Carl Zeiss Jena model 3. Se arată că erorile sînt cauzate în cea mai mare parte de interferențe. Pentru înlăturarea acestui neajuns se indică cîteva procedee menționate în literatură, în funcție de elementele dozate și de ionii aflați cu ei în soluție, ca de exemplu: utilizarea unor grafice de corecție, folosirea unui tampon de radiație (prin adăugarea unor concentrații mari de ioni care interferă, atît în soluțiile-etalon cît și în proba de analizat, efectele variațiilor mici de concentrație ale diferiților ioni asupra probei de analizat devin minime), separarea fosfaților și a sescvioxizilor prin diferite metode, folosirea unor schimbători de ioni etc.

Pentru a se arăta selectivitatea unor filtre Jena față de metalele alcaline și alcalino-pămîntoase au fost efectuate o serie de determinări comparative pe o celulă de seleniu și o celulă de cesiu.

10. A l. D i m i t r i u și I. G o l d h a a r, Comitetul geologic-București: *Analiza electrografică a minereurilor.*

11. C. L i t e a n u și M. I e p u r e, Universitatea Babeș—Bolyai-Cluj și Fabrica de sticlărie «Vitrometan»-Mediaș: *O nouă metodă fotometrică pentru determinarea fierului în cantități mici din nisipurile pentru sticlărie.*

Metoda descrisă folosește reacția Fe^{2+} cu *o*-fenantrolina și SCN^-. Complexul for-

Expoziția industrială britanică

Între 15—26 oct 1962, pavilionul mare din Parcul Herăstrău a adăpostit prima expoziție industrială britanică, organizată sub auspiciile Camerei de comerț a R.P.R., cu sprijinul Camerei de comerț din Londra. La expoziție au participat 76 dintre principalele firme britanice.

Astfel, grupul Simon Engineering Ltd. a prezentat fotopanouri ale utilajului pentru manipularea automată a materiilor prime pentru producerea anvelopelor de cauciuc.

Pe un soclu rotativ, firma Simon-Carves Ltd. a arătat macheta unei instalații de 24 000 t polietilenă de înaltă presiune.

S-a prezentat instalația de sinterizare de concentrate de plumb și zinc, cu o capacitate a cuptorului de 325 t/zi, cu o bandă de alimentare lată de 2,44 m, instalație construită de către firma Huntington-Heberlein; De asemenea, au fost prezentate fotografic și alte instalații industriale: o fabrică de îngrășăminte chimice, o fabrică de 205 t/zi acid sulfuric, cuptoare de cocs; instalații de tratare a apelor reziduale etc.

La standul Petrocarbon Developments Ltd. s-au expus macheta instalației de polistiren după procedeul de polimerizare în suspensie Petrocarbon, precum și macheta instalației de spume plastice. Diverse mostre de piese de polistiren pentru uz casnic și industrial, perne de poliuretan și blocuri rigide de spumă pentru izolații, au arătat varietatea produselor ce se pot obține. O serie de fotografii au prezentat produse fabricate din rășini poliesterice armate cu fibre de sticlă, printre care o barcă lungă de 11 m, o cisternă pentru chimicale, un vas de pescuit cu o carenă de 20,4 m, o cabină de autocamion, acoperișul unei locomotive Diesel, toate confecționate din Cristic.

Tot în standul Petrocarbonului, s-au arătat o schemă a procedeului de cracare Catarol, pentru producerea concomitentă a olefinelor și aromaticelor din produse petroliere, o schemă de separare a etilenei și propilenei din gazele de cracare și o instalație pentru valorificarea olefinelor la o serie de produse petrochimice, cu reprezentări fotografice ale unor uzine instalate în diverse țări, pentru alcool izopropilic, pentru compuși sulfonați, pentru plastifianți și pentru azot pur.

Consolidated Foundry Plant Ltd. au prezentat aspecte de la instalarea unei

mat $[Fe(o\text{-fen})_3](SCN)_2$ colorat în roşu se extrage cu cloroform şi se fotometrează.

Pentru determinarea fierului, nisipul se dezagregă prin topire cu hidroxid de sodiu în creuzet de argint şi după răcire se dizolvă în apă; apoi se aduce într-un balon cotat. Într-o cotă-parte, fără separarea silicei, se reduce Fe^{3+} la Fe^{2+} cu clorhidrat de hidroxilamină, se adaugă soluţie alcoolică de *o*-fenantrolină şi de sulfocianură de amoniu. Se extrage cu cloroform şi se fotometrează cu un filtru verde (în cazul fotometrului Pulfrich cu filtrul nr. 3).

12. C. S u s m a n, Direcţia generală pentru metrologie, standarde şi invenţii-Bucureşti: *Calculul rapid şi etalonul de raport în polarografia în serie.*

În condiţii identice de lucru, uşor de obţinut, sînt urmărite simplificările formulei de calcul în analiza polarografică, în vederea măririi operativităţii şi a reducerii timpului de calcul, în special la seriile mari de probe.

Datorită simplificării formulei de calcul prin separarea constanţei de lucru la două sau mai multe etaloane trasate iniţial, s-au pus bazele etalonului de «raport». Acesta exclude necesitatea folosirii gamei largi de etaloane pentru fiecare element în parte. Un singur etalon sau chiar un element oarecare trasat din cînd în cînd cu probele permite raportarea la elementul care interesează şi cu ajutorul căruia se calculează seria de probe trasate. Factorii de trecere de la un element la altul pot fi calculaţi şi cu ajutorul coeficienţilor de difuzie.

13. B. C a l m a n o v i c i, L. B i n i g şi C. B r a t u, Institutul de cercetări chimice Bucureşti: *Separarea elementelor care stînjenesc dozarea polarografică a indiului cu ajutorul schimbătorilor de ioni.*

În lucrarea autorilor s-au utilizat ca materie primă minereul ca atare şi alte produse în care indiul apare în cantităţi foarte mici (0,001—0,01%).

Toate polarogramele obţinute în urma tratării cu schimbători de ioni prezintă trepte cu paliere bine dezvoltate şi deci uşor măsurabile. Comparativ, polarogramele obţinute cu probele similare netratate demonstrează concludent avantajele utilizării schimbătorilor de ioni. Exactitatea metodei se verifică prin metoda adaosurilor

fabrici de radiatoare şi băi cu o productivitate mai mare cu 30% decît alte fabrici similare, datorită mecanizării integrale.

Gibbons Brothers Ltd. Dudley, firmă specializată în utilaje termice, a prezentat schema cuptorului-tunel cu secţiuni transversale, diagrama de ardere şi fabrica de obiecte sanitare din porţelan care va avea o avansată mecanizare.

Firma Sturtevant Eng. Co. Ltd., specializată în probleme de ventilaţie şi condiţionare, a arătat într-un panou instalaţiile de desprăfuire furnizate la trei fabrici de ciment şi două fabrici de celuloză şi hîrtie şi într-un alt panou planul general al fabricii de armături neferoase şi echipamente metalice.

S-a arătat, de asemenea, sistemul de transportoare Flowmaster complet automat, cu comandă electronică după program.

Oţelăriile Firth-Vickers din Shaffield au expus diverse laminate din oţeluri inoxidabile Staybrite; două foi sînt polizate pînă la puterea de reflexie a oglinzilor.

Atenţia vizitatorilor a mai fost atrasă şi de alte exponate: maşini pentru industria textilă, pentru fibre sintetice. maşini pentru plase de pescuit (Porlester), finisarea blănurilor artificiale (Whiteley) etc.

RECENZII

A. CĂLUŞARU

Depunerea electrolitică a metalelor în formă de dispersii. Editura Academiei Republicii Populare Romîne, Bucureşti, 1962.

Această lucrare se ocupă de un domeniu nou al tehnologiilor electrochimice, şi anume de obţinerea prin electroliză a metalelor sub formă de pulbere. Lucrarea are la bază un bogat material documentar de dată foarte recentă, precum şi studiile şi cercetările făcute în această direcţie de autor.

Prima parte a cărţii se ocupă de principiile teoretice ale depunerii catodice a metalelor sub formă dispersă şi de caracteristicile acestor depuneri. Se dau noţiunile fundamentale legate de procesele de electrod, şi aceste probleme teoretice sînt expuse la nivel superior. Un spaţiu mai mare este acordat formării depunerilor metalice disperse, insistîndu-se asupra factorilor care determină formarea depozitelor disperse: densitatea de curent şi polarizarea, concentraţia electrolitului, concentraţia ionilor de hidrogen, temperatura, precum şi asupra influenţei agenţilor de adaos. Mecanismul de formare a depunerilor spongioase este analizat pe larg, avînd la bază o bibliografie foarte bogată. Sînt arătate lucrările diverşilor cercetători în această direcţie şi ipotezele care încearcă să explice acest mecanism, avînd la bază un fapt experimental general constatat: formarea depunerilor disperse în zona curentului-limită. Se expun în continuare diversele teorii formulate în legătură cu formarea acestor depuneri, insistîndu-se asupra teoriei epuizării filmului catodic. Ultimul capitol al primei părţi este consacrat caracteristicilor şi structurii depozitelor electrolitice disperse, expunîndu-se multiple date referitoare la repartiţia granulometrică a pulberilor electrolitice, suprafaţa lor specifică şi greutatea lor volumetrică, activitatea chimică a pulberilor — legată direct de caracteristicile arătate anterior — şi puritatea pulberilor, respectiv impurificarea cu oxizi şi anioni. Sînt indicate şi metodele de determinare pentru fiecare caracteristică. Structura pulberilor a fost studiată prin metode microscopice şi ultramicroscopice, fiind expuse numeroase microfotografii de pulberi metalice obţinute pe cale electrolitică.

Partea a doua a cărţii se ocupă de obţinerea electrolitică a metalelor în formă dispersă din soluţii apoase. Pentru fiecare metal în parte se prezintă: electroliţii (mai importanţi) pentru depunerea pulberii respectivului metal, randamentul de curent şi indicaţiile de literatură asupra aplicării la scară mare. Este prezentată pe larg obţinerea de pulberi de cupru, zinc, fier şi nichel, expunîndu-se mai succint obţinerea pulberilor de argint, plumb, cadmiu şi alte metale. Sînt prezentaţi electroliţii folosiţi în laborator şi pe scară industrială, arătîndu-se influenţa concentraţiei ionului respectiv, a anionilor prezenţi şi a diferitelor impurităţi. Se indică densităţile de curent optime, construcţia şi compoziţia electrozilor, temperatura şi modul de construire a celulelor. În toate cazurile sînt indicate compoziţiile optime ale electroliţilor, eventual *p*H-ul. În cazul zincului şi fierului sînt expuse pe larg condiţiile de lucru în electroliţi alcalini, neutri şi acizi (pentru zinc), respectiv electroliţi pe bază de sulfaţi, pe bază de cloruri şi alcalini (pentru fier). Se expune numai în anumite cazuri (pulberile de cupru şi cele de fier) prelucrarea ulterioară a pulberilor după obţinerea lor în celule de electroliză, deşi calitatea pulberilor depinde în mare măsură de operaţiile din această fază tehnologică. Pulberile fine de metale se degradează uşor în cazul unor prelucrări (şi ambalări) necorespunzătoare după electroliză. În această parte a cărţii se resimte lipsa de date industriale proprii ale autorului, deoarece sînt rar indicate deranjamentele ce intervin în exploatarea la scară industrială, precum şi modul lor de rezolvare. Ar fi fost bine să se indice comparativ în tabele calitatea (puritatea) pulberilor metalice obţinute pe cale electrolitică la producţie industrială, faţă de pulberile obţinute pe alte căi. De asemenea era necesară şi o comparare a preţului de cost pentru pulberi cu proprietăţi egale sau apropiate, obţinute pe diverse căi. Această parte a cărţii se încheie cu un capitol consacrat preparării organosolilor de metale pe cale electrolitică, care reprezintă o cale elegantă de obţinere a metalelor la un grad de dispersie coloidală.

Partea a treia a cărţii se ocupă de obţinerea metalelor în formă dispersă prin electroliza sărurilor topite. Este expusă pe larg obţinerea buretelui de titan, de

zirconiu, de niobiu şi de tantal şi a altor metale cerute de tehnica modernă. Se dau date de literatură asupra obţinerii la scară mare a buretelui de titan prin electroliza oxizilor de titan sau a fluotitanatului de potasiu solubilizaţi în topituri de halogenuri alcaline sau alcalino-pămîntoase, precum şi prin electroliza clorurilor şi fluorurilor de titan topite. Se indică detaliat calitatea buretelui obţinut în diferite condiţii şi se arată instalaţiile folosite industrial, prezentîndu-se numeroase scheme. Obţinerea buretelui de zirconiu este amănunţit prezentată, în cazul electrolizei fluozirconatului de potasiu în topituri de NaCl şi KCl, arătîndu-se puritatea metalului obţinut. Problema separării zirconiului de hafniu în medii topite este expusă pe larg, insistîndu-se asupra factorilor care influenţează această separare eficientă. Instalaţiilor pentru obţinerea zirconiului metalic li se acordă o atenţie deosebită, expunîndu-se tipurile mai importante de celule şi modul de funcţionare a instalaţiilor. Sînt arătate prelucrările ulterioare la care este supus buretele obţinut. În mod similar sînt arătate condiţiile de obţinere a niobiului şi tantalului, molibdenului etc. Compararea calităţii pulberii metalice obţinute pe această cale cu cea a pulberii obţinute pe alte căi nu este expusă decît rareori şi foarte succint. Şi în acest caz, o analiză economică a procedeelor electrolitice ar fi fost necesară. În ultimul capitol se trec în revistă aspecte ale rafinării metalelor prin procedeele de electroliză în medii topite.

Lucrarea este prezentată într-o formă explicită, toate capitolele se pot urmări cu uşurinţă, textul fiind completat cu numeroase diagrame şi scheme. Apariţia acestei cărţi trebuie considerată foarte merituoasă, deoarece completează o lipsă existentă în literatura noastră tehnică. Scopul propus de autor este cu prisosinţă atins, întrucît el pune la curent pe cei interesaţi cu cele mai noi realizări ale tehnicii în acest domeniu. Lucrarea este un îndreptar valoros pentru cei care se ocupă de obţinerea metalelor sub formă dispersă.

F. ALBERT, C. GREFF:

Analiza chimică organică, Editura tehnică, Bucureşti, 1962.

Apariţia lucrării « Analiza chimică organică » trebuie considerată ca deosebit de interesantă, deoarece reprezintă *prima carte* în care se tratează sistematizat, la noi în ţară, un material atît de vast, ca cel al analizei chimice organice. Lucrarea se adresează în primul rînd chimiştilor şi inginerilor chimişti din laboratoarele de sinteză organică, de medicamente, de materiale plastice, cercetătorilor din sectorul chimiei organice şi farmaciştilor. De asemenea, materialul expus va putea fi folosit cu succes de studenţii facultăţilor de chimie din institutele de învăţămînt superior. Pe de o parte studenţii se vor familiariza cu o serie de lucrări specifice din domeniul analizei organice, iar pe de altă parte vor putea aprecia legătura strînsă dintre analiza şi sinteza organică.

În prima parte a lucrării, formată din două capitole, se tratează analiza elementară calitativă şi cantitativă a substanţelor organice. După ce se arată pe scurt în ce constă analiza preliminară pentru stabilirea naturii organice a substanţei examinate şi pentru identificarea elementelor carbon şi hidrogen, se trece la identificarea celorlalte elemente care pot fi legate de molecula organică, şi anume: azot, sulf, seleniu, telur, halogeni, fosfor, arsen, antimoniu, bor, siliciu şi mercur. În cele mai multe cazuri, se descriu cîteva metode de identificare pentru fiecare element în parte, folosindu-se reacţii de precipitare, culoare sau degajare de gaze. În cazul reacţiilor foarte sensibile se menţionează şi gradul de sensibilitate.

În continuare, se trece la analiza elementară cantitativă. Se arată modul de pregătire a substanţei pentru obţinerea unui grad înalt de puritate, necesar în metodele de lucru micro pe care se pune un accent deosebit în prezent, după care se trece la descrierea detaliată a aparaturii şi a modului de lucru pentru dozarea carbonului, hidrogenului, oxigenului, halogenilor şi a cîtorva alte elemente (sulf, seleniu, fosfor, arsen, mercur).

De asemenea, se menţionează cîteva metode pentru determinarea concomitentă a mai multor elemente din aceeaşi probă de substanţă.

Figurile introduse în acest capitol, pentru diferitele metode de lucru, uşurează în mare măsură urmărirea textului.

În partea a doua a lucrării, care cuprinde treisprezece capitole, se tratează analiza funcţională calitativă şi cantitativă a compuşilor organici.

Primul capitol conţine cîteva date asupra solubilităţii diferitelor clase de substanţe organice într-o serie de dizolvanţi şi reactivi, cum şi cîteva reacţii specifice preliminare pentru unele clase de substanţe.

Capitolul II se ocupă de analiza hidrocarburilor. Se descriu caracteristicile generale şi reacţiile de identificare a hidrocarburilor aciclice şi ciclice saturate, aciclice nesaturate şi a hidrocarburilor aromatice, după care urmează determinările cantitative ale grupelor $\geqslant C-CH_3$, ale legăturilor duble şi triple, cum şi o serie de dozări de componenţi în amestecuri de hidrocarburi.

În capitolele III—XII se descriu metodele de identificare şi dozare a funcţiunilor hidroxil (alcooli, fenoli, enoli), eter (eteri, acetali, epoxizi), carbonil (aldehide, cetone, chinone, cetene), nitro, nitrozo, izonitrozo, amino, a funcţiunilor rezultate prin diatozarea şi reducerea nitroderivaţilor în mediu alcalin (diazo, azoici, azo şi hidrazo), a funcţiunilor cu azot derivate de la acizi (amide, imide, uree şi derivaţi, hidrazide, nitrili şi izonitrili) şi a funcţiunilor cu sulf.

Capitolul XIII conţine o serie de indicaţii, fără descrierea metodelor de lucru, referitoare la cîteva analize speciale din clasele zaharidelor şi glicozidelor, alcaloizilor, proteinelor, grăsimilor şi substanţelor macromoleculare.

Se menţionează că în afara reacţiilor generale de identificare şi de dozare descrise pentru diferitele grupe funcţionale se dă şi o serie de reacţii specifice.

Cartea mai conţine o anexă care cuprinde 25 tabele de constante fizice ale unor compuşi organici.

Trebuie subliniat faptul că, în această lucrare autorii au pus un accent deosebit pe metodele de analiză chimică moderne micro şi semimicro. De asemenea, un merit deosebit al cărţii este bogatul material bibliografic indicat la sfîrşitul fiecărui capitol, care permite o documentare aprofundată a diferitelor metode descrise.

M. POPESCU şi N. PETCU:

Captarea, transportul şi reţelele de distribuţie a gazelor naturale. Editura tehnică, Bucureşti, 1962.

Cartea este adresată tehnicienilor şi inginerilor care lucrează în domeniul captării, transportului şi distribuţiei gazelor naturale, avînd ca scop să pună la dispoziţia celor interesaţi un material documentar valoros, în care ultimele realizări ale tehnicii în această direcţie constituie o preocupare principală. În această lucrare sînt abordate aspectele tehnice şi economice în fiecare dintre cele trei sectoare menţionate: captarea, transportul şi distribuţia, insistîndu-se asupra celor mai avantajoase şi mai moderne posibilităţi de realizare a conductelor magistrale de gaze şi a reţelelor de distribuţie, ţinînd seama în ultimul caz şi de cerinţele actuale ale sistematizării. Lucrarea se bazează pe o documentaţie bună şi o îndelungată experienţă de proiectare în acest domeniu.

Capitolul consacrat captării gazelor naturale cuprinde date asupra separatoarelor (faza gazoasă de faza lichidă) şi schemelor de colectare a gazelor. Se expun diferite tipuri de separatoare utilizate, analizîndu-se critic avantajele şi dezavantajele fiecărui tip, precum şi modul de calcul al separatoarelor. Sînt arătate diferite colectoare existente într-o schelă de petrol şi calculul reţelei pentru colectarea gazelor, însoţit de cîteva exemple de calcul. Capitolul se încheie cu indicaţii asupra exploatării conductelor de gaze în schele.

Măsurarea debitelor gazelor este expusă detaliat, precizîndu-se aparatele utilizate în acest scop: diafragmele şi manometrele diferenţiale înregistratoare. În cazul diafragmelor se menţionează STAS-ul referitor la construcţie şi se dau indicaţii asupra calculului şi montării lor. Manometrele diferenţiale înregistratoare sînt expuse pe larg, arătîndu-se modul lor de funcţionare şi parametrii importanţi, precum şi calculul cantităţilor de gaze măsurate cu ajutorul acestora, atît în cazul utilizării metodei perioadei, cît şi în cazul metodei integrării cu planimetrul radial sau cu planimetrul de rădăcină pătrată. Numeroasele tabele pentru factorul de corecţie pentru presiuni statice sînt de un real folos celor ce utilizează aceste manometre diferenţiale. În continuare, se expune modul de determinare a factorilor care intră în formula de calcul al debitului, prezentîndu-se numeroase diagrame şi nomograme necesare.

Reglarea presiunii gazelor în sectorul captării şi transportului gazelor ocupă un alt capitol, în care sînt descrise regulatoarele de presiune folosite la noi în ţară, precum şi staţiile de odorizare.

Transportului gazelor pe conducte magistrale îi este consacrat cel mai important capitol din carte. Se expun parametrii determinanţi pentru stabilirea condiţiilor de funcţionare a magistralelor, şi anume: capacitatea de transport, lungimea traseului, presiunea maximă de regim, diametrul conductelor şi numărul şi puterea staţiilor de comprimare. Importanţa acestor parametri sub aspectul economicităţii în inves-

tiţii şi exploatare este subliniată în mod special, dîndu-se şi exemple de calcul, foarte utile. Calculul şi dimensionarea conductelor pentru transportul gazelor sînt expuse pe larg la un nivel superior, indicîndu-se şi aici, prin exemple, soluţiile cele mai avantajoase. Se prezintă modul de stabilire a traseului şi a presiunii iniţiale şi finale pentru a realiza o economicitate ridicată. Construcţia conductelor magistrale de gaze este expusă în mod deosebit, insistîndu-se asupra principiilor moderne de construcţie a acestora din ţevi de diametru mare şi grosime mică de perete, din oţeluri speciale, fabricate prin sudură longitudinală sau în spirală. Sînt arătate în continuare procedeele noi de îmbinare cap la cap a ţevilor prin sudură electrică: sub strat de fondant, cu electrod culcat şi în mediu de CO_2, precum şi metodele automate de sudură prin presare.

În acest capitol un spaţiu important este consacrat comprimării gazelor. Sînt expuse principiile teoretice ale comprimării gazelor şi modul de acţionare a compresoarelor. Se arată diversele tipuri de compresoare şi schema unei staţii de compresoare, dîndu-se exemple de calcul pentru mărirea capacităţii de transport a unor conducte magistrale în diferite ipoteze, cu folosirea compresoarelor cu piston, comparativ cu compresoarele centrifugale.

Capitolele referitoare la reţelele de distribuţie a gazelor cuprind: proiectarea, construcţia şi întreţinerea acestor reţele. Se expun principiile de bază în proiectarea reţelelor, ţinîndu-se seama de sistematizarea şi dezvoltarea socialistă a oraşelor din ţara noastră. Modul de stabilire a necesităţilor de consum (consumatori industriali, casnici şi dotaţiile oraşelor) este arătat amănunţit, şi în continuare este arătată alegerea sistemului de distribuţie şi a traseului. Dimensionarea reţelelor de distribuţie este expusă în mod detaliat, fiind însoţită de exemple de calcul de proiectare a unei distribuţii de gaze orăşeneşti şi a unei distribuţii de gaze rurale. Staţiile de reglare de sector, principiile de funcţionare a regulatoarelor de presiune (de uz industrial şi casnic), aparatura de filtrare şi siguranţă formează obiectul unui subcapitol separat, care cuprinde numeroase scheme.

Pentru construcţia reţelelor de distribuţie se descriu materialele (cu menţionarea STAS-urilor în vigoare) şi modul de execuţie. Controlul şi întreţinerea reţelelor şi problemele de tehnică a securităţii sînt analizate separat avînd în vedere specificul acestor probleme importante, în cazul de faţă — gaze combustibile. Problemele de coroziune a conductelor de gaze sînt expuse succint, avînd numai rol de informare. Ar fi fost bine ca acest capitol să fi fost mai dezvoltat, insistîndu-se asupra problemelor de coroziune ce apar în cazul unei distribuţii de gaze orăşeneşti şi al consumatorilor industriali, unde infiltraţiile de ape industriale şi comunale, prezenţa altor conducte subterane şi a curenţilor vagabonzi ridică probleme deosebit de acute.

Cartea se încheie cu un capitol consacrat termoficării urbane, care are la bază experienţa de proiectare acumulată în acest domeniu în ultimii ani.

Lucrarea apărută este de un real folos inginerilor şi tehnicienilor care lucrează la proiectarea, montarea şi întreţinerea conductelor pentru transportul şi distribuţia gazelor naturale, precum şi celor din uzinele mari consumatoare de gaze naturale drept combustibil sau materie primă. Faţă de lucrările apărute anterior în aceste probleme, cartea reprezintă un pas înainte, fiind mai completă şi prezentînd soluţiile tehnice cele mai noi şi mai economice.

M. G. FAERSTEIN:

Istoria studiului moleculei în chimie

Recent a apărut în U.R.S.S., în Editura Academiei de Ştiinţe, lucrarea intitulată « Istoria studiului moleculei în chimie ». Cuprinzînd circa 370 de pagini, cartea se adresează cu precădere chimiştilor şi inginerilor chimişti, prezentîndu-le, în lumina actualelor concepţii ştiinţifice, marele proces de evoluţie a ştiinţei despre moleculă.

Fundamentată pe o bogată bibliografie, 250 de lucrări citate în text, lucrarea lui M. G. Faerstein interpretează în concepţia materialist-dialectică dezvoltarea gîndirii chimice, care începînd de la Avogadro a preocupat pe toţi oamenii de ştiinţă din chimie.

Ca o concluzie firească a întregii lucrări se desprind aportul şi rolul lui Butlerov şi Mendeleev în confirmarea studiului atomo-molecular.

Stăruind asupra primului Congres internaţional al chimiştilor de la Karlsruhe din anul 1860, autorul relevă importanţa lucrărilor desfăşurate în cadrul acestuia pentru studiul moleculei chimice şi poziţia fruntaşă a ştiinţei chimiei ruse în dezbaterile acestui congres.

Pornind de la ipoteza lui Avogadro şi atitudinea acestuia faţă de sistemele chimice, M. G. Faerstein arată importanţa istorică a cunoscutei ipoteze, redînd influenţele acesteia în chimia organică, precum şi poziţia luată de oamenii de ştiinţă ai epocii, Ampère, Dumas, Goudin şi alţii, faţă de lucrările lui Avogadro.

Discutarea sistemului atomic al lui Berzelius şi a formulării chimice propuse de acesta dă prilej autorului de a prezenta într-o interesantă retrospectivă concepţiile chimice şi electrochimice ale lui Berzelius, în comparaţie cu ideile lui Goudin şi lucrările altor chimişti, ca Davy sau Avogadro.

Urmărind procesul istoric al delimitării concepţiilor asupra atomului, moleculei şi echivalentului chimic, se poate observa limpede modul de dezvoltare a gîndirii ştiinţifice din chimia organică, în prima jumătate a secolului al XIX-lea, desprinzîndu-se factorii care au influenţat formularea unor noi concepţii asupra moleculei.

Autorul realizează cu multă abilitate o judicioasă trecere în revistă a teoriei radicalilor şi a substituţiei, menţionînd şi părerile chimiştilor asupra constituţiei acizilor, pentru a prezenta apoi ceea ce a constituit reforma lui Gerhardt. El comentează într-un mod deosebit de atrăgător « Introducerea la studiul chimic după sistemul unitar » al lui Charles Gerhardt, arătînd atitudinea chimiştilor faţă de sistemul lui Gerhardt.

Menţionînd descoperirile chimice care au contribuit la o dezvoltare ulterioară a sistemului unitar şi la fundamentarea teoriei tipurilor lui Gerhardt, M. G. Faerstein prezintă apoi teoria tipurilor şi apariţia concepţiei chimice despre valenţă.

Noţiunea despre valenţă este confirmată de dezvoltarea chimiei şi fizicii din perioada 1856—1860, iar cunoaşterea fenomenului disocierii termice şi apariţia teoriei cinetice a gazelor duc la o ulterioară dezvoltare a sistemului lui Gerhardt, faţă de care chimiştii ruşi iau o binecunoscută poziţie.

Dar toate aceste etape pe drumul cunoaşterii moleculei nu fac altceva decît să sprijine şi să fundamenteze poziţia luată de Butlerov şi Mendeleev în studiul atomo-molecular, servind drept bază la elaborarea unei teorii moderne a structurii combinaţiilor chimice.

Scrisă curgător, ilustrată cu figuri, scheme chimice şi tablouri sugestive, lucrarea, prefaţată de C. A. Pagodin, constituie o serioasă realizare a istoriografiei chimice sovietice contemporane, atingîndu-şi în întregime scopurile pentru care a fost scrisă.

Publicată în limba rusă la Moscova, în 1961, « Istoria studiului moleculei » este o frumoasă şi utilă carte de cultură generală chimică, din citirea căreia nu recapitulăm numai, ci şi învăţăm, aprofundînd bazele care de fapt fundamentează concepţia modernă despre moleculă. Iată un motiv care susţine cu temei o traducere a lucrării şi în limba noastră.

W. BRÜGEL:

Physik und Technik der Ultrarotstrahlung (Fizica şi tehnica radiaţiilor infraroşii), Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, ediţia a II-a, 1961, 448 pag., 225 fig. şi 17 tab.

Radiaţiile infraroşii au un rol din ce în ce mai important în ştiinţă şi tehnică datorită multiplelor lor aplicaţii şi perspectivelor ce se deschid folosirii lor în cele mai variate domenii. Cu drept cuvînt se poate afirma că « fizica de astăzi este tehnica de mîine ».

Lucrarea lui Werner Brügel asupra fizicii şi tehnicii radiaţiilor infraroşii, apărută recent în ediţia a II-a, reprezintă o valoroasă îmbogăţire a literaturii de specialitate. Ea se adresează în special acelor fizicieni, ingineri şi tehnicieni care — fără a avea o pregătire specială de fizica radiaţiilor — se lovesc în activitatea lor de probleme ale tehnicii radiaţiilor infraroşii şi doresc să dobîndească o privire de ansamblu asupra acestui domeniu. În acest sens, a fost structurată întreaga lucrare. De aceea, s-a pus accent pe noţiunile fundamentale şi pe metodică, care reprezintă cea mai mare parte a cărţii, limitîndu-se — în măsura posibilului — partea de teorie. Astfel, după ce fac o prezentare, pe scurt, a legilor radiaţiilor termice, a fenomenelor care au loc cînd asemenea radiaţii se lovesc de un corp (absorbţie, reflexie, refracţie, dispersie) şi a surselor de radiaţii, autorul se opreşte asupra metodelor mai importante de descompunere spectrală — în special asupra spectrometrelor cu prismă şi cu reţea — cum şi asupra receptoarelor de radiaţii. De asemenea, sînt prezentate cu destul de multe amănunte cele mai importante spectrometre în infraroşu existente în comerţ. Măsurătorile de radiaţii formează obiectul unui capitol aparte al lucrării.

Desigur, spaţiul limitat al cărţii nu a permis abordarea mai pe larg a unor pro-

bleme interesante, ca de exemplu spectroscopia în infraroşu, atît de importantă în practica şi cercetările chimistului organician, ţinînd seama că tratarea numai a acestei probleme ar forma obiectul unei cărţi aparte.

A doua parte a lucrării, care reprezintă circa o treime din volumul acesteia, se ocupă cu aplicaţiile radiaţiilor infraroşii în cîteva domenii mai importante. Astfel, se descrie fotografia în infraroşu şi folosirea ei în industria textilă, în grafică, cum şi pentru diferite scopuri ştiinţifice, ca, de exemplu, în astronomie, botanică şi zoologie, etnologie, criminalistică. Interesante sînt aplicaţiile radiaţiilor infraroşii în medicină, mai ales în dermatologie şi oftalmologie. Deşi cele mai frumoase şi importante aplicaţii le au radiaţiile infraroşii în domeniul chimiei, acest capitol este prezentat destul de sumar, tocmai din cauza vastităţii lui. Astfel, nu sînt menţionate aplicaţiile radiaţiilor infraroşii la cercetarea structurii şi constituţiei moleculelor; doar analiza spectrală organică este prezentată foarte concis.

Dintre toate capitolele care se ocupă cu aplicaţii ale radiaţiilor infraroşii în diverse domenii, autorul cărţii a dat o dezvoltare mai mare capitolului referitor la aplicaţiile acestor radiaţii în tehnica uscării, întăririi şi încălzirii, bazat pe faptul că uscarea şi tratamentul termic al unor substanţe au rol important, deseori chiar preponderent, în procesul de producţie a multor materiale şi aparaturi.

Toate capitolele din carte sînt prezentate în lumina celor mai noi realizări ale ştiinţei şi tehnicii. Trimiterile la o bogată bibliografie adusă la zi, alcătuită din 15 monografii şi peste 300 lucrări originale, permit celor interesaţi o aprofundare amănunţită a diferitelor probleme tratate.

Almássy, Gy., Zádor, Gy., Antal I., Baross-Papp, L. şi Kotsis, E: **Dezagregarea pe cale catalitică a unor substanţe insolubile ce conţin calciu şi magneziu, cu ajutorul schimbătorilor de ioni.** *Acta Chimia. Academiae Scientiarum Hungariae*, **32.** *nr. 2. 1962, p. 255—289.* S-a elaborat un nou procedeu pentru dezagregarea unor roci ce conţin calciu şi magneziu, la care dezagregarea se efectuează direct în prezenţa unui catalizator, cu ajutorul unei răşini schimbătoare de ioni în forma H. Procedeul a fost aplicat cu rezultate bune pentru dezagregarea dolomitei, ascaritului şi fosfatului din Kola.

S-a mai elaborat şi o metodă economică pentru regenerarea cu acid sulfuric a răşinii saturate cu ioni de calciu şi de magneziu, care constă în esenţă în menţinerea răşinii în mişcare, prin agitare, în timpul regenerării. În modul acesta ghipsul format nu se depune la suprafaţa răşinii, ci poate fi îndepărtat uşor o dată cu eluantul. Din eluant se pot recupera $CaSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ şi MgO. Eluantul, după ce în prealabil a fost filtrat şi i s-a mai adaugat H_2SO_4 concentrat, poate fi utilizat ca acid de dezagregare în fabricarea superfosfaţilor.

« Periodica Chimica ». Index al revistelor recenzate în **«Chemisches Zentralblatt»** cu titluri prescurtate după norme. **Anexă.** Elaborat de prof. dr. ing. Eh. Maximilian Pflücke şi Alice Hawelek. Akademie Verlag GMBH Berlin, Verlag Chemie GMBH. Weinheim Bergstrasse, 1962, 245 p.

Ca o completare la ediţia retipărită după ediţia apărută în 1952 a lui **« Periodica Chimica »**, valorosul şi binecunoscutul index al revistelor din sectorul chimie, s-a publicat recent o anexă a lucrării, a cărei elaborare a fost terminată în decembrie 1961.

Modul de prelucrare a acestei anexe, adică indicarea titlurilor, înşiruirea alfabetică, stabilirea titlurilor citate, explicaţiile bibliografice, este în concordanţă cu lucrarea de bază, apărută în 1952. Din această cauză, de exemplu, stabilirea prescurtărilor de titluri s-a făcut pe baza regulelor generale ale ediţiei 1931 a normei DIN 1502 — Reguli generale pentru prescurtarea titlurilor de articole — cum şi ale anexei 1 a normei DIN 1502 din martie 1940, deşi ediţia anexei 1 a normei DIN 1502 din februarie 1955 conţine cîteva modificări de care nu s-a ţinut seamă în anexa de la **« Periodica chimica »**, tocmai pentru a nu se dăuna omogenităţii întregii lucrări. De altfel este binecunoscut că publicaţiile din unele ţări obişnuiesc încă să citeze revistele în diferite moduri. De asemenea, trebuie menţionat aici că « Abstracting Board» din care face parte şi « Chemisches Zentralblatt » se ocupă în cadrul IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) cu probleme de unificare a modului de citare a bibliografiei.

Analog ediţiei 1952, anexa indexului cuprinde indicaţii de reviste, bibliografii, publicaţii de brevete, reviste scrise în litere chirilice.

Indicaţiile de reviste cuprind următoarele date: titlul revistei; prescurtarea acestuia; editura; indicaţii bibliografice cu privire la: schimbări de titluri, puneri la punct de anumite indicaţii din 1952, indicaţii de anexe, cum şi alte explicaţii, numărul de înregistrare al revistei.

Anexa la **« Periodica Chimica »** este un mare ajutor pentru cei care se ocupă cu documentarea în cercetarea ştiinţifică cum şi pentru bibliografii şi bibliotecarii care se ocupă cu lucrări din domeniul chimiei.

A. V. Şaşkina, I. I. Kulakova: **Studiul reducerii electrolitice a acetatului de vinil pe electrod de paladiu.** Izvestiia VUZ, Himiia i himiceskaia tehnologhiia, vol. **5**, nr. 3/1962, p. 398—406. Autorii au studiat reducerea electrolitică a acetatului de vinil pe electrod de paladiu în mediu acid, bazic şi acid-alcoolic, stabilind mecanismele procesului pentru fiecare mediu. S-a urmărit, de asemenea, influenţa otrăvirii succesive a electrodului cu mercur şi arsen în mediu acid şi cu ioni CN^- în mediu alcalin şi acid-alcoolic asupra reducerii electrolitice a acetatului de vinil.

M. I. Kuznetova, M. A. Potapova, K. M. Saldadze, K. M. Olşanova: **Studiul procesului de desorbţie a ionilor din ioniţi cu ajutorul electrodializei.** Izvestiia VUZ, Himiia i himiceskaia tehnologhiia, vol. **5**, nr. 3/1962, p. 418—422. Lucrarea este consacrată studiului acţiunii curentului electric continuu asupra procesului de extracţie a ionilor din ioniţi în mediu apos. Studiul are drept scop caracterizarea ioniţilor industriali sub aspectul stabilităţii legăturii lor cu ionul absorbit şi determinarea influenţei mărimii tensiunii asupra vitezei de electrodializă. Studiul a arătat că viteza de extracţie a cationului din cationiţii cercetaţi (K4-1, K4-2, SBS, KB-4, EDE-10, AV-16 şi AN-2F) creşte cu mărirea tensiunii şi a temperaturii mediului în dializor.

V. A. Roiter, V. A. Iuza: **Studiul oxidării catalitice a hidrogenului pe pentoxid de vanadiu şi al proceselor de reducere—oxidare a catalizatorului de către componenţii amestecului gazos.** Kinetika i kataliz, vol. **3**, nr. 3/1962, p. 343—352. S-a studiat cinetica de reducere a V_2O_5 cu hidrogen, de oxidare a oxizilor inferiori formaţi de către oxigenul din aer şi de cataliză a amestecului $H_2—O_2$ pe V_2O_5. Rezultatele obţinute contrazic concepţiile asupra mecanismului de cataliză prin reducerea—oxidarea alternativă a catalizatorului. Se propune o schemă chimico-electronică a mecanismului de cataliză cu pentoxid de vanadiu.

F. M. Bukanaeva. Iu. I. Pecerskaia, V. B. Kazanski, V. A. Dzisko: **Studiul naturii componentului activ al catalizatorilor de polimerizare pe bază de oxizi de crom prin metoda REP.** Kinetika i kataliz, vol. **3**, nr. 3/1962, p. 358—363. Autorii au efectuat compararea activităţii catalitice a catalizatorilor cromo-alumino-silicatici pentru polimerizarea etilenei cu spectrele lor REP. S-a arătat că activitatea catalitică nu este legată de prezenţa oxizilor intermediari ai cromului şi a cromului hexavalent, ci este determinată de ionii Cr^{5+}, stabilizaţi pe suprafaţa suportului.

Z. A. Markova: **Aplicarea spectroscopiei în infraroşu la studiul polimerizării catalitice a oxidului de etilenă.** Kinetika i kataliz, vol. **3**, nr. 3/1962, p. 366—369. S-au studiat spectrele infraroşii de absorbţie a moleculelor de oxid de etilenă adsorbite pe MgO, $Mg(OH)_2$, BeO şi $Be(OH)_2$. Pe baza analizei modificărilor acestor spectre în procesul de adsorbţie şi desorbţie s-au tras unele concluzii asupra stării moleculelor adsorbite de oxid de etilenă şi asupra desfăşurării procesului de polimerizare.

E. M. Beneşvili: **Separarea metilciclopentanului şi a ciclohexanului din fracţiunile petroliere.** Neftehimiia, vol. **2**, nr. 2/1962, p. 160—163. Autorul a utilizat reacţia de complexare cu tioureea pentru separarea metilciclopentanului şi a ciclohexanului din fracţiunile petroliere respective.

În urma rectificării concentratelor naftenice s-a separat o fracţiune de metilciclopentan cu un conţinut de 96,8% metilciclopentan şi 3,2% ciclohexan şi o fracţiune de ciclohexan cu 98,4% ciclohexan şi 1,6% metilciclopentan.

N. P. Komar: **Aplicarea teoriei echilibrelor ionice în chimia analitică.** Zavodskaia laboratoriia, nr. 8/1962, p. 899—903. Se dau principalele metode de calcul al proceselor de oxido-reducere utilizate în analiza volumetrică, bazate pe teoria echilibrelor ionice. Drept exemplu este studiată reacţia dintre ionii $Cr_2O_7^{2-}$ şi Fe^{2+} în prezenţa unei substanţe de complexare şi a unui indicator de oxido-reducere. O metodică analogă poate fi utilizată în efectuarea calculelor preliminare necesare pentru elaborarea metodelor electroanalitice.

DOCUMENTARE

Chimie anorganică

Folosirea titanatului de stronțiu pentru generarea curentului electric

În acest scop se utilizează o bară cilindrică de titanat de stronțiu, avînd lungimea de 31,75 mm și diametrul de 6,35 mm, care conține la un capăt o cantitate mică de stronțiu—90. Căldura rezultată prin dezintegrarea radioactivă a acestuia este convertită în electricitate prin efectul termoelectric al titanatului de stronțiu. Pentru îmbunătățirea conductibilității, titanatul de stronțiu conține circa 20% fier metalic. Randamentul în curent este însă foarte mic.

012—1—061

Un nou compus fluorescent

Wolframatul de europiu arată o fluorescență foarte intensă în domeniul de 5 800—6 300 Å, avînd un maximum de 6 150 Å. El a fost obținut prin încălzirea acidului wolframic cu oxid de europiu, ambii fin pulverizați, la 1 000°C. Prin încălzire la 1 150°C se obține wolframatul de europiu sub formă cristalină.

012—1—062

Obținerea peliculelor de cobalt pe sticlă

Pentru obținerea unor pelicule netede de cobalt metalic pe sticlă și materiale ceramice, acestea se tratează, la 300—400°C, cu vapori de acetilcetonat de cobalt, diluați cu hidrogen. Pelicula de cobalt care se formează are proprietăți feromagnetice.

012—1—063

Hipocloritul de litiu

A fost pus în consum hipocloritul de litiu, sub formă de granule libere de praf, cu un conținut de 35% clor activ. El este stabil la temperatura camerei, și pierderile de clor activ, în timpul înmagazinării, sînt neînsemnate.

Hipocloritul de litiu se întrebuințează la dezinfectarea bazinelor de înot și la distrugerea algelor din apă.

012—1—064

O nouă metodă de obținere a fosforului

Într-un pat fluidizat, constînd dintr-un minereu de fosfor fin măcinat, se introduce o hidrocarbură lichidă. Concomitent se mai introduce un material inert încălzit, care servește drept mediu de transmitere a căldurii pentru menținerea temperaturii acestei zone de cracare atît de ridicată, încît suprafața particulelor de minereu să fie acoperită cu un strat subțire de cărbune, provenit de la cracarea hidrocarburii. Prin reglarea adecvată a temperaturii se evită aglomerarea sau reducerea minereului în această zonă.

Minereul acoperit cu cărbune este trecut apoi într-o zonă reducătoare, unde se introduce o nouă cantitate de material inert, cu o temperatură suficient de ridicată pentru aglomerarea și reducerea minereului, în vederea producerii fosforului elementar.

012—1—065

Agrochimie

Folosirea fosfaților dubli de amoniu ca îngrășămînt

Fosfații dubli de amoniu, avînd forma generală $M^{II}NH_4PO_4 \cdot xH_2O$, au fost propuși ca îngrășămînt sintetic. Ei sînt foarte greu solubili în apă și în umiditatea solului și pot servi ca sursă de azot, de fosfor și de metal, prin introducere în sol sau aplicare în stare pulverizată pe frunze. Produsele granulate în mod corespunzător pot fi folosite în concentrații mult mai mari decît îngrășămintele obișnuite, fără să dăuneze rădăcinilor plantelor, fiind accesibili un timp îndelungat, din cauza solubilității foarte reduse.

Au fost încercați, cu rezultate bune, următorii fosfați: de magneziu-amoniu, $MgNH_4PO_4.H_2O$; de zinc-amoniu, $ZnNH_4PO_4 \cdot 2H_2O$; de fier-amoniu, $FeNH_4PO_4 \cdot H_2O$; de mangan-amoniu, $MnNH_4PO_4H_2O$; de cupru-amoniu $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$ și de cobalt-amoniu, $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

Fosfații de fier, de zinc, de cupru, de mangan și de cobalt au fost aplicați acolo unde solul a fost deficitar în aceste microelemente. Fosfatul de fier-amoniu s-a dovedit a fi eficace contra clorozei.

Încercările au arătat că fosfatul de magneziu-amoniu este un îngrășămînt excelent ca sursă de azot, de fosfor și de magneziu, avînd un conținut de circa 29% P_2O_5 și circa 6% azot.

012—6—030

Proprietățile și utilizarea compușilor chelați în agricultură

Agenții sintetici de chelatare se întrebuințează pentru extracția fierului din sol, sub formă de compus chelat, în vederea menținerii acestuia sub formă solubilă și asimilabilă pentru plante. Capacitatea de absorbție a plantelor pentru fier depinde de tipul și de concentrația agentului de chelatare, de concentrația fierului în sol, de reacția plantelor față de compușii chelați și, în anumite cazuri, de starea plantelor, adică de prezența sau de absența simptomelor clorotice.

Încercările au fost efectuate cu patru compuși chelați ai fierului, și anume compușii cu acidul etilendiamin-tetraacetic (EDTA), cu acidul dietilentriamin-pentaacetic (DTPA), cu acidul ciclohexandiamin-tetraacetic (CDTA) și cu acidul etilendiamin-di (-α- hidroxi-fenilacetic) (EDDHA). Eficiența acestor agenți de chelatare este funcție de stabilitatea compusului chelat, format cu fierul, și se poate exprima în următoarea ordine de stabilitate: Fe-EDTA < Fe-DTPA < Fe-CDTA. Capacitatea de chelatare a acidului EDDHA depinde de concentrația ionilor de fier, precum și de prezența altor agenți de chelatare.

Cercetările efectuate cu ajutorul fierului radioactiv marcat (^{59}Fe) au arătat că fierul absorbit în plante din compușii chelați ai EDDHA se regăsește în acestea sub formă de maleat de fier.

012—6—031

Un nou îngrășămînt cu azot

S-a preparat un nou îngrășămînt azotos, denumit Floranid. Acesta conține 28% azot, din care 9/10 sub formă de rășină ureo-crotonaldehidică, cu efect întîrziat, și 1/10 sub formă de azotat, cu acțiune rapidă.

012—6—032

Chimie organică

Hidrogenarea olefinelor fără presiune

Sărurile de platină, ruteniu și rodiu, tratate cu soluții apoase de borhidrură de sodiu, formează un precipitat fin divizat, de culoare neagră.

Acest precipitat, care constă în cea mai mare parte din metal, are o acțiune catalitică puternică asupra hidrolizei borhidrurei. Prin descompunerea borhidrurei rezultă hidrogen, care poate hidrogena fără presiune olefinele.

Noul catalizator de platină este aproape de două ori mai activ decît catalizatorul Adams, folosit în general pentru hidrogenări de laborator. Cel corespunzător de rodiu este de două ori mai eficace decît cel de platină.

Hidrogenarea se efectuează la 25°C, în atmosferă de azot, în etanol uscat, sub agitare.

012—2—053

O nouă metodă de marcare a compușilor organici cu tritiu

Compușii organici pot fi marcați ușor cu tritiu prin tratare cu acid fosfo-fluoboric cu un atom de tritiu, $TH_2PO_4 \cdot BF_3$. Tritiul înlocuiește hidrogenul în toți compușii aromatici și la atomii de carbon terțiari, dar nu hidrogenul din compușii alifatici liniari. Se lucrează la temperatura camerei.

012—2—054

Sinteza directă a trietilaluminiului

A fost elaborată o nouă sinteză directă a trietilaluminiului, care este un catalizator important pentru obținerea poliolefinelor.

Sinteza are loc în două etape. O suspensie de aluminiu fin pulverizat în benzină, cu un adaos de trietilaluminiu, se introduce într-o moară vibratoare. Dispersia fină obținută se introduce într-un vas de reacție, se adaugă o nouă cantitate de trietilaluminiu și se hidrogenează la 110—115°C și la 15—25 at presiune parțială de hidrogen. Un adaos mic de hidrură de titan servește drept catalizator. Se formează hidrura de dietilaluminiu:

$$Al + 3/2H_2 + 3\,C_2H_4 \rightarrow AlH(C_2H_5)_2.$$

În continuare se introduce etena, pentru formarea trietilaluminiului la 3—10 at și la 75—80°C:

$$3\,AlH(C_2H_5)_2 + 3\,C_2H_4 \rightarrow 3\,Al(C_2H_5)_3.$$

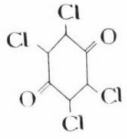
Randamentul depinde de intensitatea agitării; el poate atinge 88—98%. Materiile prime trebuie să fie complet libere de apă și de oxigen.

O instalație-pilot care lucrează după metoda descrisă a fost pusă în funcțiune.

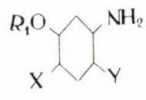
012—2—055

Pigmenți dioxazinici

S-au obținut pigmenți dioxazinici având o rezistență foarte bună la lumină și la migrare, la dizolvanți etc. prin condensarea cloranilului (1) cu amine de tip (2):



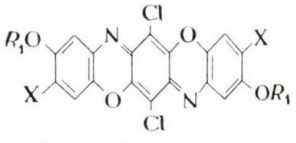
(1)



(2)

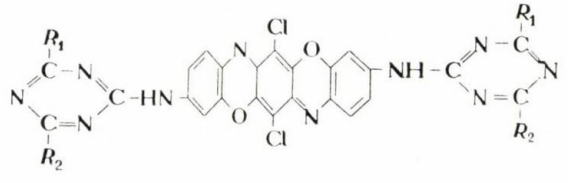
în care X = o grupă acilamino; Y = H sau OR_2; R_1 și R_2 = grupe alchilice, aralchilice sau arilice substituite sau nesubstituite.

Produsele obținute au următoarea formulă structurală:



Astfel s-a condensat, de exemplu prin încălzire sub reflux, 1-amino-2,5-dimetoxi-4-acetamido-benzen cu cloranil în etanol; produsul obținut a fost încălzit timp de șase ore la 175°C cu clorură de benzoil. Se formează un pigment de culoare violet-închis, care poate fi folosit la colorarea vopselelor, hîrtiei, materialelor plastice, cauciucului etc., cum și la nuanțarea pigmenților ftalocianinici.

Pigmenți violeți cu proprietăți similare pot fi obținuți prin condensarea *N*-triazinil-*p*-fenilendiaminelor cu cloranil. Aceștia au următoarea formulă structurală:



Prin sulfonarea acestor pigmenți se obțin coloranți pentru vopsirea fibrelor celulozice.

012—2—056

Analitică

Determinarea acidului ascorbic cu *o*-nitranilină

O-nitranilina diazotată formează 2-nitro-fenilhidrazida acidului ascorbic. Aceasta se extrage din faza apoasă cu izobutanol și din dizolvant cu hidroxid de sodiu apos. Soluția apoasă a sării de sodiu, care are culoarea roșu-violet, se determină fotometric. Maximul de absorbție este la 540 mμ.

Pentru determinarea vitaminei C totale, adică a conținutului în acid ascorbic și acid dehidro-ascorbic, cel din urmă trebuie să fie redus cu ajutorul hidrogenului sulfurat în acid ascorbic, deoarece numai acesta reacționează cu *o*-nitranilina.

Metoda descrisă poate fi folosită la determinarea vitaminei C în fructe, sucuri, alimente, produse farmaceutice etc.

012—3—042

Titrări în mediu neapos cu ajutorul acidului fluorsulfonic

Acidul fluorsulfonic formează cu acidul acetic un compus solid de compoziția $HSO_3F.CH_3COOH$, care are o conductibilitate ridicată ($2{,}4 \cdot 10^{-2}$ ohmi^{-1}cm^{-1} la 60°C). Prin efectuarea unor titrări potențiometrice comparative în acid acetic, între acidul percloric și fluorsulfonic s-a putut constata că cel din urmă este ceva mai activ decît primul.

Titrări potențiometrice, conductometrice și vizuale, folosind ca indicator verde de malachit și violet de cristal, au dovedit că acidul fluorsulfonic este un agent de titrare acid foarte adecvat în mediu de acid acetic, pentru determinarea alcaloizilor, aminoacizilor etc.

Avantajul folosirii acidului fluorsulfonic constă și în faptul că acesta poate fi obținut, spre deosebire de acidul percloric, în stare pură, complet anhidră.

012—3—043

Determinarea colorimetrică a alcoolului polivinilic

Alcoolul polivinilic formează cu iodul și acidul boric un compus de culoare verde, avînd un maximum de absorbție la 690 mμ. Legea lui Beer este valabilă în concentrații de 0—50 mg/50 ml.

La determinarea alcoolului polivinilic se adaugă soluției de analizat o soluție de acid boric 4% și o soluție de iod—iodură de potasiu și se menține la temperatura de 25 ± 1°C. Absorbția se citește și la o probă oarbă. Pentru determinare se folosește o curbă de etalonare.

012—3—044

O nouă reacție de culoare pentru identificarea ionului de tiosulfat

Cu *o*-tolidina, în prezența sărurilor de cupru bivalent, ionul de tiosulfat dă o culoare albastră intensă. Se poate identifica o cantitate de 4μg tiosulfat într-o picătură de probă.

012—3—045

Macromolecule

Obținerea unei spume de clorură de polivinil

Prin adăugarea unui amestec din borhidrură de sodiu și apă la o pastă de clorură de polivinil rezultă o spumă de clorură de polivinil, care poate fi întărită prin încălzire la 170°C.

Ca activator se adaugă acizi carboxilici. Proprietățile spumei depind de tăria acidului adăugat.

012—4—043

Noi compuși macromoleculari termostabili

Prin policondensarea anhidridei acidului piromelitic cu diamine diprimare rezultă poliimide liniare, care sînt rezistente la oxidare și termostabile. Prin folosirea diaminelor aromatice se obțin produse cu proprietăți superioare.

012—4—044

Obținerea spumelor uretanice rigide din ulei de tall brut

Spume uretanice rigide pot fi obținute dintr-un amestec din ulei de tall brut, *p*, *p*'-difenilmetan-diizocianat, triclor-monofluormetan, un compus poliolic cu azot, ca de exemplu *N*,*N*,*N*',*N*'-tetrakis-(2-hidroxi-propil)-etilendiamină, și un stabilizator de spumă.

012—4—045

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. (C.N.I.T.). Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78. Revista este editată de M.I.P.C. Administrația: Bd. N. Bălcescu nr. 16, telefon 13.52.23. Abonamentele se primesc la sediul redacției și al administrației. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinetele tehnice în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei petrolului și chimiei — Sectorul publicațiilor tehnice, Bd. N. Bălcescu nr. 16 — Raionul 30 Decembrie, cont 0136—402—17 B.R.P.R. Filiala 30 Decembrie București. Tarif pentru întreprinderi: lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 5. Taxele poștale plătite în numerar, conform aprobării D.G.P.Tc. nr. 560/11759/1962. Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică nr. 4, Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București.

ABONAȚI-VĂ

PENTRU ANUL 1963

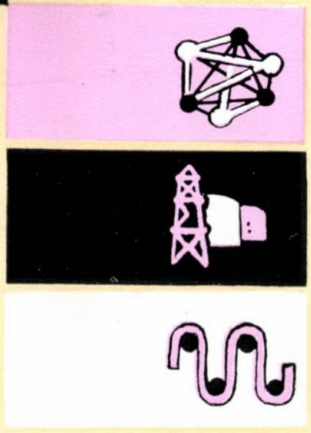
la publicațiile editate de

MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI ȘI CHIMIEI

Centrul de Documentare al Industriei Petrolului și Chimiei

în colaborare cu

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.



REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de Documentare al Industriei Petrolului și Chimiei, București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, telef. 13.52.23 în contul de virament nr. 0136402—17, Filiala 30 Decembrie B.R.P.R.

Costul unui abonament anual pentru muncitori, tehnicieni și ingineri este de lei 30.

Costul unui abonament anual pentru instituții este:

Revista de Chimie lei 160 • Petrol și Gaze lei 100 • Celuloză și Hîrtie lei 100

MASE PLASTICE

BUCUREŞTI

PRODUCE:

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante uşor protejate (IP), în următoarele dimensiuni: 13/11; 16/14; 18/16; 25/21,8; 32/28,4 şi 39/35,4.

Tuburi izolante din policlorură de vinil, înlocuitoare ale tuburilor izolante protejate etanş (IPE), în următoarele dimensiuni: 16/14; 20/16,8; 25/21,8; 32/24,4; 40/36,4 şi 50/46.

Accesorii din policlorură de vinil, pentru tuburi izolante din policlorură de vinil (IP), şi anume: mufe, curbe 90° şi semicurbe 45°.

Flacoane suflate din polietilenă de înaltă presiune, cu buşoane din materiale plastice.

ULTRAMARIN

Pentru:

vopsele în uleiuri,
culoare complimentară pentru alb:
în fabricarea zahărului,
în soluţiile de var, în gospodării,
în construcţiile industriale.

Folosiţi:

pigmentul cu putere de colorare mare, ambalat în cutii a 0,200 kg.

produce:

FABRICA DE PIGMENŢI

Metalochimica

Ploieşti

alba super

UZINA DE DETERGENȚI PLOIEȘTI

alba LUX

LIVREAZĂ ÎNTREPRINDERILOR DE STAT ȘI COOPERATISTE, PRECUM ȘI CONSUMATORILOR CASNICI, PRIN REȚEAUA COMERCIALĂ DE STAT, UN AGENT DE SPĂLARE (DETERGENT SINTETIC) PENTRU:

— SPĂLAREA OBIECTELOR ȘI CONFECȚIILOR DIN LÎNĂ, BUMBAC, IN, CÎNEPĂ, FIBRE SINTETICE, MĂTASE;

— SPĂLAREA OBIECTELOR MENAJERE ȘI DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ: LEMN, STICLĂ, FAIANȚĂ, METAL, MATERIALE PLASTICE;

— SPĂLAREA MAȘINILOR, UNELTELOR ȘI VEHICULELOR DE TOATE GENURILE;

— DEGRESAREA OBIECTELOR ÎN DECURSUL FABRICĂRII ȘI REPARĂRII LOR.

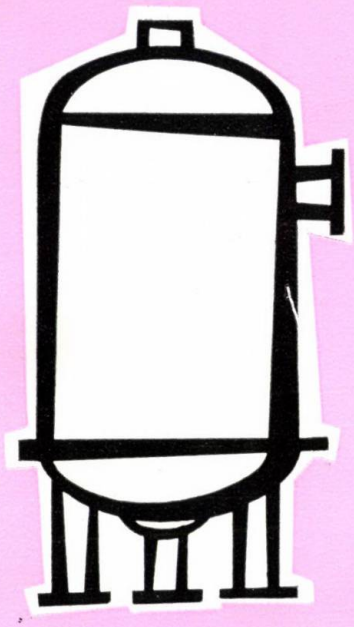
PRODUSUL SE LIVREAZĂ ÎN PACHETE DE 250 G ȘI ÎN SACI DE HÎRTIE DE 10 KG, CU URMĂTOARELE MĂRCI:

1. ALBA LUX PENTRU LÎNĂ, MĂTASE ȘI FIBRE SINTETICE.
2. ALBA SUPER PENTRU BUMBAC, IN ȘI CÎNEPĂ.
3. DETERGENT INDUSTRIAL PENTRU:

— SPĂLAREA OBIECTELOR MENAJERE ȘI DIN INDUSTRIA ALIMENTARĂ (LEMN, STICLĂ, FAIANȚĂ, MATERIAL PLASTIC, VESELĂ).

— SPĂLAREA MAȘINILOR, UNELTELOR, AUTOMOBILELOR ȘI VEHICULELOR FEROVIARE.

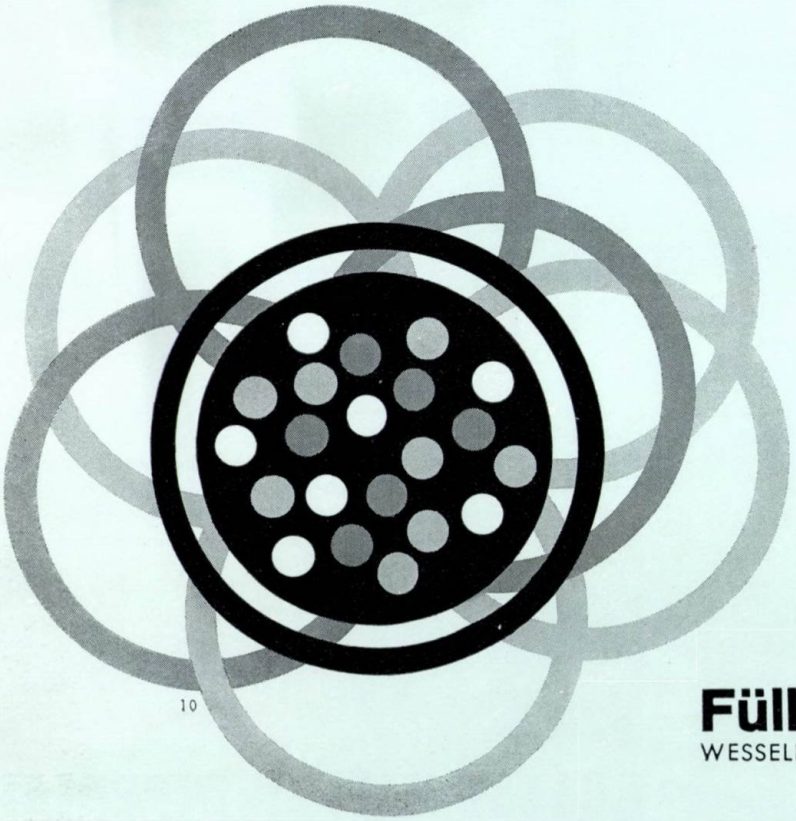
— DEGRESAREA METALELOR ÎNAINTE ȘI DUPĂ PRELUCRARE.



PROTECȚII ANTICOROZIVE
PENTRU UTILAJE METALICE
CU ELASTOMERI, RĂȘINI SINTETICE
ȘI MASE PLASTICE

Anticoroziv

BUCUREȘTI, ȘOS. VITAN, nr. 11
RAIONUL T. VLADIMIRESCU
TEL. 21.21.60



Materiale de umplutură active (întăritoare) de culori deschise pentru industria cauciucului

VN 3 DUROSIL CALSIL
AS 7 TEG AKTIVATOR R

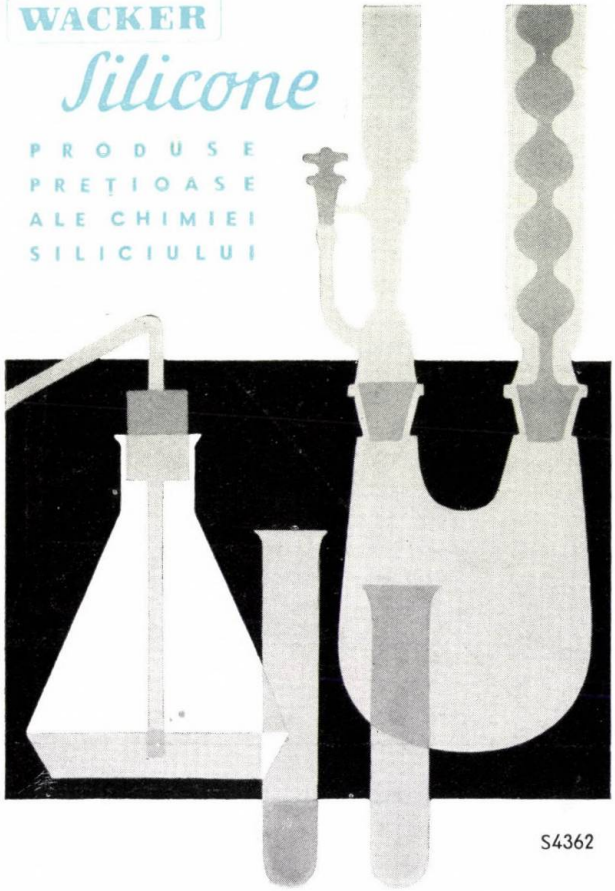
10

Füllstoff Gesellschaft
WESSELING BEZIRK KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

WACKER

Silicone

PRODUSE
PREȚIOASE
ALE CHIMIEI
SILICIULUI



ULEIURI SILICONICE

pentru sisteme hidraulice, ca agenți de separare la prelucrarea materialelor plastice, ca agenți de transfer caloric etc.

PASTE SILICONICE

pentru procese de separare, materiale electroizolante etc.

LUBRIFIANȚI SILICONICI

pentru rulmenți și lagăre la temperaturi ridicate și scăzute

ANTISPUMANȚI SILICONICI

pentru îndepărtarea spumei din sistemele apoase și neapoase

AGENȚI DE IMPREGNARE SILICONICI

pentru pielărie, construcții, hîrtie și textile

RĂȘINI SILICONICE

pentru vopsele termorefractare, combinații cu materiale inițiale pentru lacuri organice, lacuri electroizolante etc.

CAUCIUC SILICONIC

vulcanizabil la cald pentru piese turnate și injectate

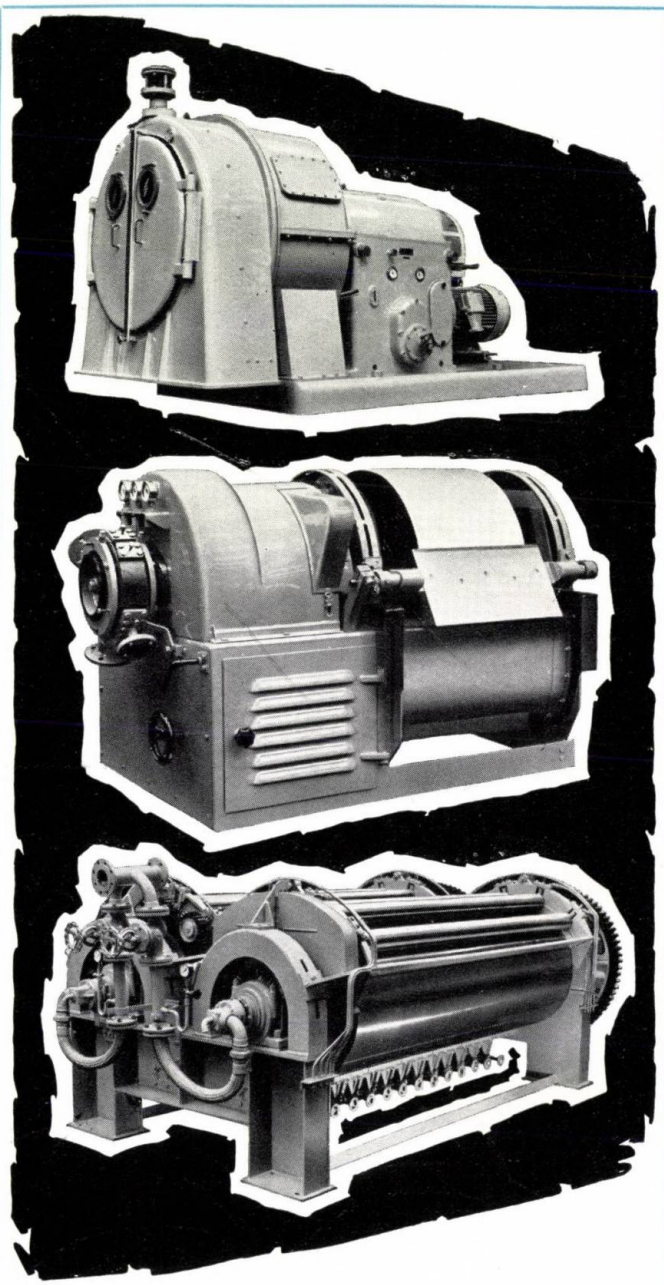
CAUCIUC SILICONIC

vulcanizabil la rece pentru confecționarea de forme de turnare elastice, ca material de etanșare și căptușire elastic

Vă stăm la dispoziție pentru consultații și material documentar

WACKER-CHEMIE GMBH

München 22, căsuța poștală 1
Republica Federală Germană



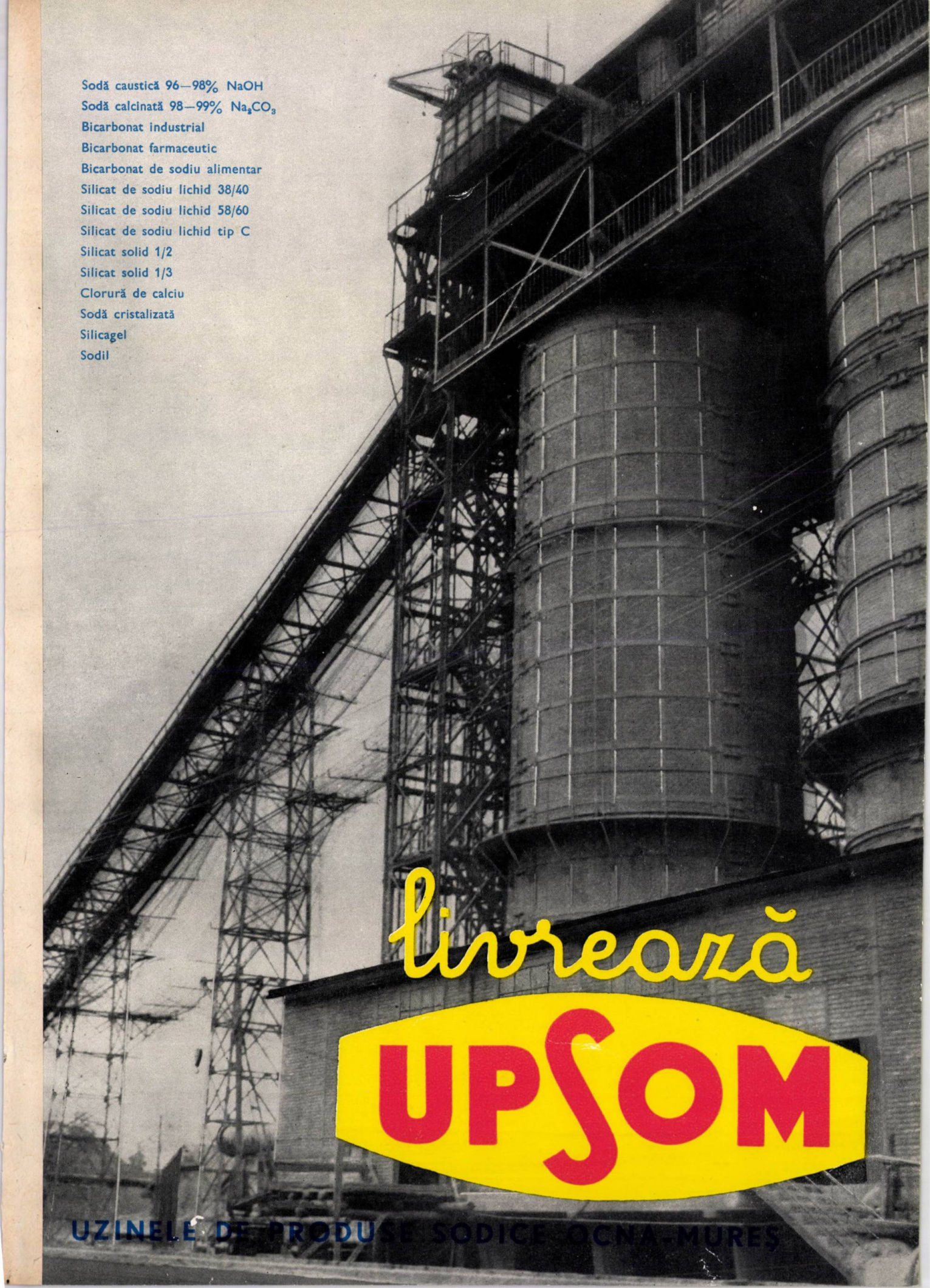
FILTRE
CENTRIFUGE
USCĂTOARE

Îndeplinesc un program variat asigurînd desecarea mecanică și uscarea termică.
Mașina separată sau complexul de agregate aplică toate trei metodele de separare asigurînd astfel informarea obiectivă și rezolvarea optimă a operației care vă interesează.
Agregatele noastre de separare sînt folosite de întreprinderi renumite din întreaga lume.

KRAUSS-MAFFEI–IMPERIAL

München — Republica Federală Germană

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS MÚZEUM 1883


Sodă caustică 96—98% NaOH
Sodă calcinată 98—99% Na_2CO_3
Bicarbonat industrial
Bicarbonat farmaceutic
Bicarbonat de sodiu alimentar
Silicat de sodiu lichid 38/40
Silicat de sodiu lichid 58/60
Silicat de sodiu lichid tip C
Silicat solid 1/2
Silicat solid 1/3
Clorură de calciu
Sodă cristalizată
Silicagel
Sodil
livrează
UPSOM
UZINELE DE PRODUSE SODICE OCNA-MUREȘ

fenol

Pentru industria materialel
plastice, fabricarea fibrelor ar
ficiale, sinteza coloranţilor
semifabricatelor.

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTET
ŞI PRODUSE PETROCHIMICE
ONEŞT

acetona

Solvent în industria lacu
şi vopselelor, pentru fabric
peliculelor cinematografice
mătăsii artificiale, a sticlei o
nice şi a substanţelor orga